ADSORÇÃO

Aspectos teóricos e aplicações ambientais

Ronaldo Ferreira do Nascimento
Ari Clecius Alves de Lima
Carla Bastos Vidal
Diego de Quadros Melo
Giselle Santiago Cabral Raulino

2ª Edição

Imprensa Universitária UFC

COLEÇÃO DE ESTUDOS DA PÓS-GRADUAÇÃO

ADSORÇÃO

Aspectos teóricos e aplicações ambientais

Presidente da República
Jair Messias Bolsonaro

Ministro da Educação
Milton Ribeiro

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ - UFC
Reitor
Prof. José Cândido Lustosa Bittencourt de Albuquerque

Vice-Reitor
Prof. José Glauco Lobo Filho

Pró-Reitor de Planejamento e Administração
Prof. Almir Bittencourt da Silva

Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação
Prof. Jorge Herbert Soares de Lira

IMPRENSA UNIVERSITÁRIA
Diretor
Joaquim Melo de Albuquerque

CONSELHO EDITORIAL
Joaquim Melo de Albuquerque | Presidente
Francisco Jonatan Soares | Diretor da Biblioteca
Titular: Prof. Luiz Gonzaga de França Lopes | Ciências Exatas e da Terra
Suplente: Prof. Rodrigo Maggioni
Titular: Prof. Armênio Aguiar dos Santos | Ciências Biológicas
Suplente: Prof. Márcio Viana Ramos
Titular: Prof. André Bezerra dos Santos | Engenharias
Suplente: Prof. Fabiano André Narciso Fernandes
Titular: Profª Ana Fátima Carvalho Fernandes | Ciências da Saúde
Suplente: Profª Renata Bessa Pontes
Titular: Prof. Alexandre Holanda Sampaio | Ciências Agrárias
Suplente: Alek Sandro Dutra
Titular: Prof. José Carlos Lázaro da Silva Filho | Ciências Sociais Aplicadas
Suplente: Prof. William Paiva Marques Júnior
Titular: Prof. Irapuan Peixoto Lima Filho | Ciências Humanas
Suplente: Prof. Cássio Adriano Braz de Aquino
Titular: Prof. José Carlos Siqueira de Souza | Linguística, Letras e Artes
Suplente: Prof. Osmar Gonçalves dos Reis Filho

Ronaldo Ferreira do Nascimento
Ari Clecius Alves de Lima
Carla Bastos Vidal
Diego de Quadros Melo
Giselle Santiago Cabral Raulino

ADSORÇÃO

Aspectos teóricos e aplicações ambientais

2ª Edição

Imprensa Universitária
UFC

Fortaleza
2020

ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais
Copyright © 2020 by Ronaldo Ferreira do Nascimento, Ari Clecius Alves de Lima, Carla Bastos Vidal, Diego de Quadros Melo, Giselle Santiago Cabral Raulino

Todos os direitos reservados

Impresso no Brasil / Printed in Brazil

Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)
Av. da Universidade, 2932, fundos – Benfica – Fortaleza – Ceará

Coordenação editorial
Ivanaldo Maciel de Lima

Revisão de texto
Antídio Oliveira

Normalização bibliográfica
Luciane Silva das Selvas

Programação visual
Sandro Vasconcellos / Thiago Nogueira

Diagramação
Sandro Vasconcellos

Capa
Heron Cruz

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Bibliotecária Luciane Silva das Selvas CRB 3/1022

A244 Adsorção [livro eletrônico] : aspectos teóricos e aplicações ambientais / Ronaldo Ferreira do Nascimento ... [et al.]. - 2. ed. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.
4749 Kb : il. color ; PDF (Estudos da Pós-Graduação)

ISBN: 978-65-990722-7-7

1. Adsorção. 2. Gases - Absorção e adsorção. 3. Engenharia Química. I. Nascimento, Ronaldo Ferreira do. II. Lima, Ari Clecius Alves de Lima. III. Vidal, Carla Bastos. IV. Melo, Diego de Quadros Melo. V. Raulino, Giselle Santiago Cabral. VI. Título.

CDD 660.284

AGRADECIMENTOS

Este projeto não seria possível sem a colaboração de vários parceiros ao longo desses dezenove anos de trabalho. Foram muitas parcerias e contribuições de professores, alunos e profissionais da área que agregaram conhecimento ao grupo do Laboratório de Análise de Traços, a **Família LAT**.

Agradecimentos especiais aos professores Francisco Wagner, Elisane Longhnotti, André Bezerra, José Capelo, Rivelino Cavalcante, Helena Becker, Francisco Belmino, Raimundo Nonato Teixeira, Vicente Lima Neto, José Marcos Sasaki, Odair Ferreira, Antônio Gomes, Murilo Luna, Diana Azevedo, Moisés Basto Neto e Adonay Loiola.

Não podemos deixar de citar os alunos pioneiros nos trabalhos de adsorção no nosso grupo de pesquisa: Rivelino Cavalcante, Francisco Wagner, André Gadelha, Marcelo (*in memoriam*), Maria Aparecida e Francisco Cláudio.

Agradecemos também aos nossos colegas de grupo que direta ou indiretamente contribuíram para a publicação deste livro: Allen Lopes, André Henrique, Cícero, Clêrton Gomes, Fátima Itana, Fernando Pedro, Eliezer Fares, Larissa Lucena, Jefferson Ribeiro, Jhonyson, Juliene, Igor Martins, Luiza Sena, Fábio Erlan, Aparecida Milhome, Pablo Gordiano, Francileide Oliveira, Raquel Bessa, Edipo Silva, Lucas Amorim, Renata Silva, Rouse Costa, Tatiana Fernandes, Sarah Moreira, Thiago Coutinho, Vicente Oliveira, Vitor Paulo, Edmilson, Ana Kátia Braz, Marcos Vinício, Leila Sousa e todos aqueles que um dia já foram da Família LAT, o nosso muito obrigado!

A turma dos laboratórios parceiros: LANÁGUA, LABPOA, LABOSAN, LRX.

Por fim queremos agradecer aos nossos familiares pela paciência, amor, dedicação e cuidados: Tecia Carvalho, Maria Tecia e Antônio Lucas; Camila Lino, Maria Júlia e Maria Alves; José e Sônia; Werther e Benício; Daniel e Yan.

PREFÁCIO

O livro "ADSORÇÃO: ASPECTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS" 2ª edição pretende apresentar, de modo didático e compreensível, aspectos importantes no estudo de processos de separação por adsorção, desde os fundamentos do equilíbrio e da cinética do soluto nas partículas do adsorvente, passando pelos principais parâmetros na dinâmica da adsorção em leito fixo. Dados experimentais obtidos em projetos do grupo de pesquisa do Laboratório de Análises de Traços (LAT), vinculado ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Ceará, são utilizados para ilustração e exemplificação dos itens abordados quando pertinente. Esses projetos de pesquisas vêm sendo desenvolvidos ao longo dos últimos vinte anos (2000-2020), contando com a colaboração de inúmeros colegas pesquisadores, docentes, alunos de pós-graduação e alunos de iniciação científica.

Nesta nova edição, os capítulos foram atualizados com tópicos relevantes recentes, com exemplos oriundos da literatura e principalmente dos próprios autores. Após uma breve introdução (Capítulo 1), feita de modo a familiarizar o leitor com alguns aspectos importantes da adsorção, os Capítulos 2 e 3 abordam os pontos fundamentais do processo de adsorção, quais sejam os fenômenos relacionados com o equilíbrio e a cinética de adsorção em nível de partícula de adsorvente. O Capítulo 2 "Equilíbrio de adsorção" foi atualizado, acrescentando-se o tópico "equilíbrio para sistema multielementar", com vários exemplos, bem como estudo de seletividade de adsorção. O Capítulo 4 aborda os

aspectos termodinâmicos no processo adsortivo. Esse capítulo foi atualizado com o tópico "Erros na estimativa de parâmetros termodinâmicos na adsorção". Importante, pois inúmeros trabalhos científicos na literatura não levam em consideração a dimensionalidade das constantes adquiridas através dos modelos de isotermas, ocasionando uma determinação errônea do valor das constantes de equilíbrio termodinâmica. Um novo capítulo, o Capítulo 5, "Principais erros de ajuste aos modelos teóricos", retrata, de maneira didática, os principais erros comuns em análises de dados em processos de adsorção em batelada, por exemplo, a linearização dos modelos de isotermas. O Capítulo 6 aborda a resistência à transferência de massa a partículas de adsorventes em leito fixo, seguindo-se de apresentação, no Capítulo 7, dos métodos mais comumente utilizados em investigações experimentais, relacionando-os com parâmetros fundamentais e com análises estatísticas aplicadas aos cálculos dos parâmetros investigados no processo adsortivo (Capítulo 8). Os capítulos 6 e 7 "Adsorção em leito fixo" e "Metodologia Experimental" (capítulos 5 e 6 na primeira edição) foram revisados com a finalidade de prover melhor fluidez no entendimento e acréscimo sobre a discussão do comportamento das curvas de ruptura em sistema multielementar. O Capítulo 8 "Ferramentas estatísticas para experimentos de adsorção" foi atualizado com o tópico: "Ajuste de isotermas não lineares aos dados experimentais de adsorção", usando a ferramenta do *software* Origin, pois, apesar do uso frequente do *software* Microsoft Office Excel para a obtenção de dados e gráficos, trata-se de valiosa ferramenta alternativa. Finalmente, o Capítulo 9 aborda as principais técnicas de caracterização dos materiais adsorventes. Espera-se que, a partir dele, o leitor obtenha um conhecimento introdutório sobre os diversos aspectos da adsorção como fenômeno de separação. Ainda sobre o Capítulo 9, tivemos sua atualização com a inclusão do tópico "Análise por Espectroscopia Raman". Como sabido, a Espectroscopia Raman é uma técnica que abrange diversos tipos de materiais, sendo uma técnica fundamental para materiais bidimensionais e estimulando a exploração de diversos tipos de materiais, especialmente aqueles que formam camadas.

Uma vez que investigações de teorias e aplicações ambientais de processos adsortivos constituem área de estudos ampla e atual, conside-

ramos que o conteúdo apresentado constitui obra de relevante interesse para o Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento Ambiental e Departamento de Química, como para estudantes, pesquisadores e demais profissionais de áreas correlatas.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - PRINCÍPIOS BÁSICOS 13
Quimissorção e fisissorção 14
Fatores que influenciam o processo de adsorção 16

CAPÍTULO 2 - EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO 25
Modelos de isotermas de adsorção 29
Equilíbrio para sistema multielementar 50

CAPÍTULO 3 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO 64
Difusão externa 69
Difusão nos poros e difusão no filme 70
Tempo de contato 71
Modelos cinéticos lineares 72
Aplicação dos modelos cinéticos 78

CAPÍTULO 4 - TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO 88
Parâmetros termodinâmicos 90
Modelagem dos dados experimentais 95
Equação de Arrhenius aplicada à adsorção 102
Erros na estimativa de parâmetros termodinâmicos na adsorção 106

CAPÍTULO 5 - PRINCIPAIS ERROS DE AJUSTE AOS MODELOS TEÓRICOS 118
Ajustes nos modelos de isotermas de adsorção 119
Interpretação dos modelos de difusão intrapartícula 129

Uso incorreto do coeficiente de determinação (R^2) 132
Funções de erros usadas nos estudos de adsorção 133

CAPÍTULO 6 - ADSORÇÃO EM LEITO FIXO 146
Zona de transferência de massa 150
Modelagem para o design de colunas de leito fixo 160
Modelos empíricos 163

CAPÍTULO 7 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL 176
Ensaios de adsorção em batelada 177
Adsorção em leito fixo 185

CAPÍTULO 8 - FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO 197
Análise de regressão (linear e não linear) aplicada à adsorção 198
Planejamento de experimentos 216
Experimentos de superfície de resposta 238

CAPÍTULO 9 - CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES 258
Adsorção de gases 259
Classificação das isotermas 260
Determinação da área superficial pelo método BET 263
Determinação da carga superficial (PCZ e potencial zeta) 265
Análises térmicas 266
Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier 268
Análise de difração de raios-X 273
Microscopia eletrônica de varredura 280
Análise por espectroscopia Raman 284

SOBRE OS AUTORES 304

Capítulo 1

PRINCÍPIOS BÁSICOS

Carla Bastos Vidal
Antonia Mayza de Morais França
Ari Clecius Alves de Lima
Giselle Cabral Raulino
Diego de Quadros Melo
Ronaldo Ferreira do Nascimento

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, BTEX, HPA's, ânions, entre outros poluentes, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, encontradas em quantidades traço, geralmente, oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos.

A adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais populares para esse fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas. Esse método tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (COONEY, 1999; MCKAY, 1996; DABROWSKI, 2001; CRINI, 2005; GUSGEL, 2007). Além disso, a adsorção é um dos

processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregado nas indústrias a fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente dos seus efluentes (SANTANA *et al*., 2020; OLIVEIRA *et al*., 2020; MOREIRA *et al*., 2016).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior essa superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula chama-se adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, os quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos preferencialmente a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes, as quais serão abordadas com mais profundidade no Capítulo 3 (DO, 1998).

Quimissorção e fisissorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimis-

sorção apresenta ligações químicas bem mais fortes do que a fisissorção, por se tratarem de novas ligações resultantes essencialmente da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente.

Os conceitos de quimissorção e a fisissorção são distintos, entretanto os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara (ADAMSON; GAST, 1997), pois, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física. De modo geral, as diferenças entre adsorção física e adsorção química podem ser assim sumarizadas:

> – a adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica;
>
> – do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado em geral abaixo de 10kcal.mol^{-1}, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto, acima de 20kcal.mol^{-1};
>
> – outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso, é dita não localizada. Ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, dita, portanto, localizada;
>
> – outra maneira de se interpretar a adsorção física sugere que ela ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003). Esse tipo de adsorção é rápido e reversível decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (FOUST *et al*., 1982). Deve-se acrescentar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980; VIDAL *et al.,* 2012);
>
> – as velocidades de adsorção, por sua vez, não são bons critérios para distinguirem os tipos de adsorção (química ou física). A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e

pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso.

Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção resultam de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Dessa forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio.

É um processo que depende de vários fatores, como natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984). Aqui serão descritos apenas alguns desses fatores.

Área superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor, e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

Propriedades do adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

Propriedades do adsorvato

O tamanho da partícula é um fator que influencia no processo de adsorção, uma vez que sempre a velocidade adsortiva é dependente do transporte intrapartícula. A polaridade do adsorvato também influencia, uma vez que o adsorvato polar poderá apresentar maior afinidade pelo solvente ou pelo adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005). Como exemplo, podemos destacar os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas etc.), presentes em vários materiais adsorventes como os lignocelulósicos. Esses grupamentos polarizados apresentam grande afinidade por metais, promovendo melhor interação entre esses íons e a superfície do adsorvente (NGAH; HANAFIAH, 2008).

Temperatura

Em processos de adsorção, a temperatura do sistema afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato e ainda provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Segundo Khattri e Singh (1999), esse fator pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Dessa forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

Em geral, a temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. O primeiro está relacionado com a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda a camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, já que o aumento da temperatura diminui a viscosidade da solução. O outro efeito está relacionado com o estado de equilíbrio de adsorção para determinado adsorvato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006). Além disso, o aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura. Essa dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (ALMEIDA, 2005). Por meio do

acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção.

O pH e o potencial de carga zero (PZC)

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (OLIVEIRA *et al*., 2020). Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH é o valor requerido deste para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero, pH(pzc). Para valores de pH inferiores ao pH(pzc), a carga superficial é positiva, e a adsorção de ânions é favorecida; e, para valores de pH superiores ao pH(pzc), a carga superficial é negativa, e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons H^+ e os grupamentos hidroxílicos OH^- constituem íons determinantes em potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons OH^- ou H^+. A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Consequentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (CEROVIC *et al.,* 2007).

Efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorventes

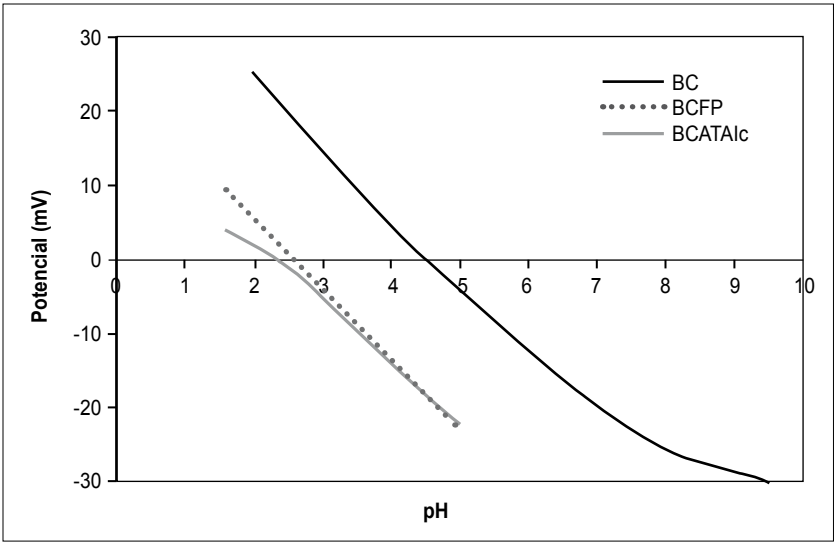
Como discutido no item anterior, o pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (TOLEDO *et al*., 2005).

O pH do ponto de carga zero, pH(pzc), é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima deste valor é

negativa (AYRANCI; HODA; BAYRAM, 2005). A importância dessa variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO *et al*., 2005). Analisemos agora como uma modificação química pode afetar a PZC.

Na Figura 1.1, pode ser observado o efeito no deslocamento do pH(pzc) em três adsorventes naturais, sendo dois modificados quimicamente: bagaço de coco (BC); bagaço de coco modificado com ácido tartárico (BCATAlc) e bagaço de coco modificado com formaldeído polimerizado (BCFP). É possível verificar que as modificações químicas no adsorvente trouxeram grandes mudanças no valor do pH(pzc). Na amostra não modificada BC, o pH(pzc) é de 4,5, e esse valor foi reduzido a 2,5 e 2,7 para as amostras de BCATAlc e BCFP, respectivamente.

Figura 1.1 – Potencial de carga na superfície dos adsorventes em função do pH



Fonte: Sousa Neto *et al.* (2012).

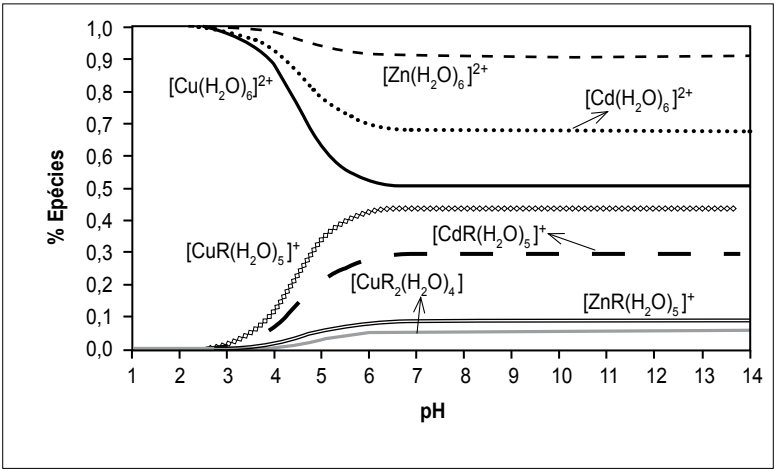
Equilíbrio das espécies

Quando os poluentes que se deseja remover do fluido são metais, é de fundamental importância saber que espécies do metal estão presentes no meio. É importante lembrar que a distribuição da espécie é dependente do pH e que a variação do pH vai favorecer a formação de uma espécie em relação a outras; e esse dado deve ser analisado com o já discutido anteriormente pelo ponto de carga zero (PZC). Materiais com carga superficial negativa terão maior afinidade por espécies positivas. O mesmo princípio se aplica aos materiais com carga superficial positiva.

Efeito do pH na distribuição de espécies e na superfície do adsorvente

Na Figura 1.2, pode-se observar a distribuição das espécies químicas dos metais Cu^{2+}, Zn^{2+} e Cd^{2+} variando o pH do meio. Observa-se que, para o íon Cu^{2+} em pH 5,5, há predominância de 57% da espécie na forma de $[Cu(H_2O)_6^{2+}]$; de 38,85% $[CuR(H_2O)_5^{+}]$ e de 4,15% $[CuR_2(H_2O)_4]$. É possível verificar também que os complexos de carga +2 são predominantes para os íons Cd^{2+} e Zn^{2+}.

Figura 1.2 – Distribuição das espécies em solução em função do pH, sendo R = grupo acetato CH3COO-. Concentração do ácido acético (5x10-3 mol L-1). As constantes de complexos foram obtidas de Harris, Química Analítica Quantitativa



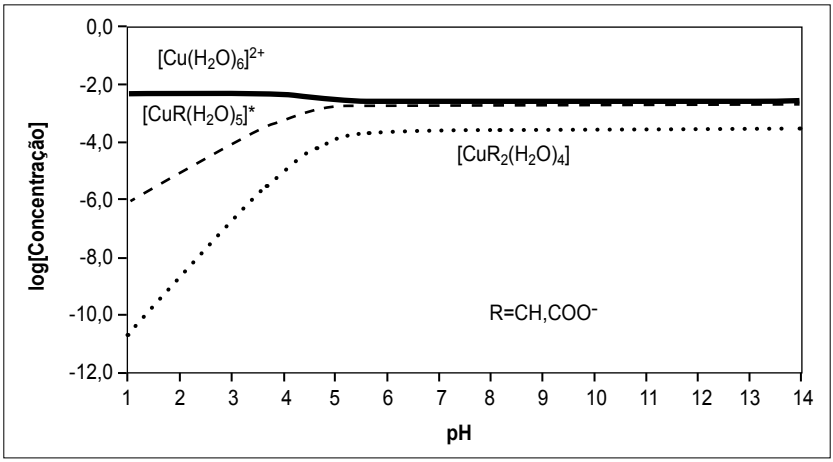
Fonte: elaborada pelos autores.

A distribuição das espécies para Cd^{2+} e Zn^{2+} foram 77,10% de $[Cd(H_2O)_6^{2+}]$; 21,70% $[CdR(H_2O)_5^{+}]$; 92,63% $[Zn(H_2O)_6^{2+}]$ e 7,16% $[ZnR(H_2O)_5^{+}]$.

Isso indica que, em média, 95,85% do cobre, 98,80% do Cd^{2+} e 99,79% do Zn^{2+} estão carregados positivamente favorecendo o acesso dos complexos metálicos na superfície negativa (pH do meio > pH(pzc)) do adsorvente.

Na Figura 1.3, é possível observar um gráfico com a concentração das espécies químicas para o Cu^{2+} sendo que, em pH 5,5, a concentração das espécies carregadas positivamente é até 100 vezes maior do que a espécie neutra (SOUSA NETO, 2012).

Figura 1.3 – Variação da concentração das espécies em solução em função do pH, sendo R = grupo acetato CH_3COO^-. Concentração do ácido acético ($5x10^{-3}$ mol L^{-1}). As constantes dos complexos foram obtidas de Harris



Fonte: elaborada pelos autores.

Referências

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley, 1997.

ALMEIDA, C. A. P. *Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo*. 2005. 179 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, n. 1-2, p. 77-93, nov./ago. 2003.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *Jounal of Colloid and Interface Science*, v. 284, n. 1, p. 83-88, ago./out. 2005.

CEROVIC, L. *et al*. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 297, n. 1-3, p. 1-6, jan./set. 2007.

CLAUDINO, A. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes 2003.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, n. 1, p. 38 - 70, jul./nov. 2005.

DABROWSKI. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, maio. 2001.

DO, D. D. *Adsorption analysis*: Equilibria and Kinetics. London: Imperial College Press, 1998.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, n. 1-3, p. 89-101, jan./jul. 2006.

DOMINGUES, V. M. F. *Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas*. 2005. 224 f.

Dissertação (Mestrado em controle de qualidade) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

FOUST, A. S. *et al. Princípios das Operações Unitárias*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias.* São Paulo: Edição do autor, 1980.

GURGEL, L. V. A. *Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)*. 2007. 2003 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto,Ouro Preto, 2007.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química nova,* v. 27, n. 5, p. 734-738, set./out. 2004.

OLIVEIRA, F. F.; MOURA, K. O.; COSTA, L. S.; VIDAL, C.B.; LOIOLA, A.R.; NASCIMENTO, R.F. Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process. ACS Omega, Fortaleza, v. 5, n.7, 2020, p. 3346-3357, fevereiro, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.9b03537

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption Science & Technology*, Varanasi, fev./mar. 1999.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MOREIRA, S. A.; MELO, D. Q.; LIMA, A.C. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A.G.; OLIVEIRA, A. H. B.; NASCIMENTO, R.F. Removal of Ni2+, Cu2+, Zn2+, Cd2+ and Pb2+ ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent. Desalination and Water Treatment, Fortaleza, v. 57, n.22, p. 10462-10475, abril, 2016. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1037355

NGAH, W. S. W.; HANAfiAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*)

leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, out./dez. 2008.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption & Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTANA, G.B.; NÓBREGA, D. C.; OLIVEIRA, J. T.; MARTINS, I. A.; NASCIMENTO, R.F.; VIDAL, C. B. Aplicação da semente de moringa (*Moringa oleífera*) como coagulante natural no tratamento de efluente de indústria de tintas no Ceará. *Revista Tecnologia* (UNIFOR), Fortaleza, v. 41, n. 1, p. 1-17, jun. 2020. DOI: http://dx.doi.org/10.5020/23180730.2020.9889

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, n. 2, dez./ jun. p. 307-313, 2004.

SOUSA NETO, V. O. *et al*. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *BioResources,* v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2012.

SOUSA NETO, V. O. Modificação química da casca do coco bruto (*Cocus nucifera*) para a remoção de Cu (II) e efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo. 2012. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará. 2012.

TOLEDO, B. I. *et al.* Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, jul. 2005.

VIDAL, C. B. *et al.* BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of Environmental Management*, v. 112, n. 15, p. 178-185, maio/jul. 2012.

Capítulo 2

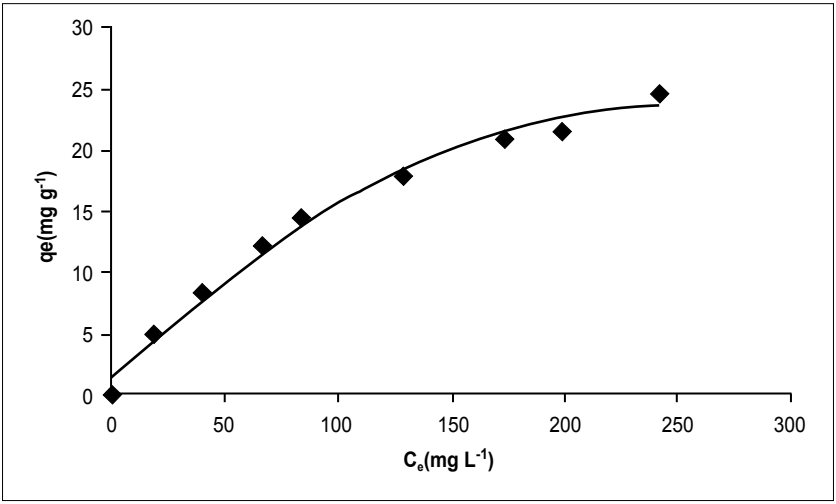
EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Diego de Quadros Melo
Antonia Mayza de Morais França
Allen Lopes de Barros
Ari Clecius Alves de Lima
Carla Bastos Vidal
Giselle Santiago Cabral Raulino
Ronaldo Ferreira do Nascimento
Vicente de Oliveira Souza Neto

O estudo do equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre o projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando determinada quantidade de um sólido, comumente chamado de adsorvente ou adsorbente, entra em contato com um volume de líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato ou adsorbato, a adsorção avança até que o equilíbrio seja alcançado. Ou seja, as moléculas ou íons do adsorvato tendem a migrar do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que um equilíbrio se estabeleça e a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio, diz-se que o sistema atingiu o estado de equilíbrio, e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada. Para esse feito, utilizamos uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorvato. Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q_e) *versus* C_e podem ser obtidos a partir de dados experimentais (Figura 2.1). Aplicando modelagem com

equações de isotermas, então a relação q_e *vs* C_e pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente (COONEY, 1999).

Figura 2.1 – Exemplo de isoterma de adsorção



Fonte: elaborada pelos autores.

A obtenção da isoterma de adsorção é um processo simples que envolve a adição de uma massa conhecida do adsorvente em determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_o) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q). Assim, podemos obter um gráfico de q *versus* C_e. Contudo, precisamos saber como obter o valor das variáveis C_e e q. Para obter os valores de C_e, após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução utilizando um filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação, e analisa-se a solução sobrenadante para determinar a concentração residual de adsorvato (C_e). Esta pode ser determinada por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) como cromatografia gasosa ou cromatografia líquida, espectrometria de ultravioleta ou visível, espectrometria de ab-

sorção ou emissão ou outros meios adequados. Já para obter valores de q, devemos fazer um balanço de massa em que a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos (Equação 2.1):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{2.1}$$

Em que:

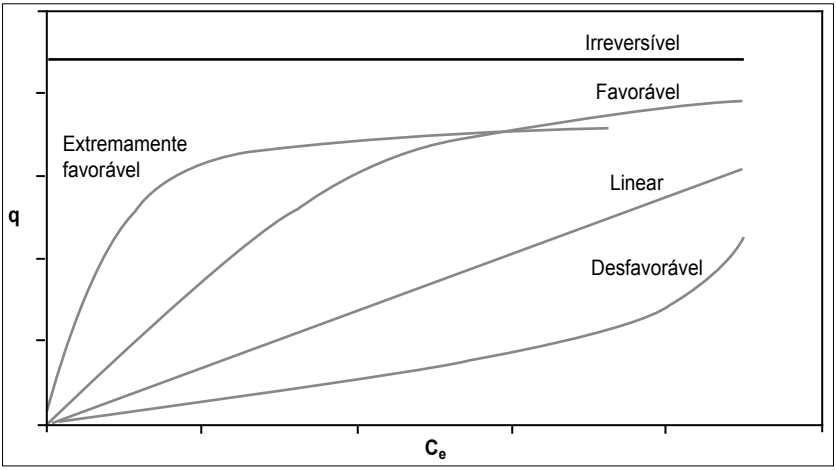
q: capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$);
Co: concentração inicial do adsorvato ($mg.L^{-1}$);
Ce: concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$);
V: volume da solução (L);
m: massa do adsorvente (g)

Após as determinações de q e C_e, pode-se construir um gráfico dos valores de q *versus* C_e (q na ordenada, ou eixo vertical, e C_e na abscissa, ou eixo horizontal) o qual tem como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção. A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante (isto é, sob condições isotérmicas). Pode-se, naturalmente, repetir os experimentos em diferentes temperaturas constantes, e, desse modo, gerar outro conjunto de dados de q *versus* C_e para cada temperatura (KINNIBURGH, 1986). Dessa forma, este estudo verifica a influência da temperatura no processo de adsorção. Resumindo, as isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 2.2.

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas, podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. Comecemos pela isoterma linear. Esta nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concen-

tração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma irreversível nos revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida enquanto a isoterma desfavorável evidencia que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2008; SOUSA NETO, 2012; DOS SANTOS, 2019).

Figura 2.2 – Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: adaptado de Moreira (2008).

Muitas equações de isotermas foram propostas com a finalidade de elucidar a relação entre adsorvato e adsorvente com base no ajuste dos dados experimentais sobre os valores de q *versus* C_e. Cada uma delas possui seus parâmetros (dois ou mais) bem como seus pressupostos. Dentre as muitas equações, podemos citar as isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich (MCKAY, 1996; ALI; HULYA, 2010; SOUSA NETO *et al.*, 2011). As mais comumente utilizadas são as equações de Langmuir e Freundlich, devido ao fato de se prever a capacidade má-

xima de adsorção do material (Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de elas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização. As equações de isotermas envolvendo três ou mais parâmetros dificilmente são utilizadas por requererem o desenvolvimento de métodos não lineares, contudo alguns autores o fizeram em seus trabalhos (LIMA *et al.,* 2012; VIDAL *et al.,* 2012; MELO *et al.,* 2013).

Modelos de isotermas de adsorção

Isoterma de Langmuir

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção, esta, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

- existe um número definido de sítios;
- os sítios têm energia equivalente, e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- a adsorção ocorre em uma monocamada;
- cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A Equação 2.2 representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916):

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2.2}$$

Em que:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

As unidades aqui apresentadas serão as utilizadas nos exemplos no decorrer do capítulo.

De acordo com Cooney (1999), as suposições decorrentes da equação de Langmuir podem ser explicadas a partir das considerações feitas para o seu desenvolvimento.

Quando uma solução é posta em contato com o adsorvente e o sistema atinge o equilíbrio, esse estado de equilíbrio nada mais é do que a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente. É isso que o conceito de "equilíbrio" implica. Assim, se a velocidade de adsorção é proporcional à concentração do adsorvato no líquido (C_e), e para a fração da área de superfície do adsorvente que está vazia (1 - θ), onde θ é a fração da superfície coberta (SOHN; KIM, 2005), podemos escrever a Equação 2.3:

$$Taxa\ de\ adsorção = k_1 C_e (1 - \theta) \quad (2.3)$$

Em que:
k_1: constante para a adsorção.

Admitindo-se que todos os sítios da superfície do adsorvente possuem a mesma energia, ou seja, são de tal forma homogêneos, k_1 assume o mesmo valor para todos os sítios. Além disso, podemos assumir o fato de que a cobertura da superfície se dá de maneira mono (molecular ou elementar), isto é, somente é possível a formação de uma monocamada, então a taxa de adsorção é proporcional a (1 - θ), isto é, a total adsorção estará completa quando θ = 1.

Da mesma forma como considerado com a taxa de adsorção, faremos para a taxa de dessorção, considerando que o sistema encontra-se em equilíbrio, portanto:

$$Taxa\ de\ dessorção = k_2 \theta \quad (2.4)$$

Em que:
k_2: constante para a dessorção.

Como o sistema encontra-se em estado de equilíbrio, podemos igualar as duas taxas:

$$k_1 Ce(1 - \theta) = k_2 \theta \quad (2.5)$$

ou, resolvendo para θ e adotando $K_L = \frac{k_1}{k_2}$, temos:

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2.6}$$

Em geral, é preferível trabalhar em termos da quantidade q, a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente, em vez de θ. Desde que q e θ sejam proporcionais, encontraremos a Equação 2.7:

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2.7}$$

Em que:

q_{max}: capacidade máxima de adsorção do adsorvente ($mg.g^{-1}$).

Ou seja, é o valor máximo que q pode atingir com o aumento de Ce que nos leva à conclusão de que a cobertura da superfície θ é igual à relação de q / q_m, e, portanto, $\theta = 1$ quando $q = q_m$. De todo modo, q_{max} representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície, ou seja, todos os sítios disponíveis foram preenchidos, e uma cobertura completa é atingida.

A Equação 2.7 é frequentemente rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de K_L e q_{max} (ITODO; ITODO; GAFAR, 2010; DOS SANTOS, 2019) como mostrado nas equações 2.8 a 2.11:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L\, q_{max} C_e} \tag{2.8}$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L\, q_{max}} \tag{2.9}$$

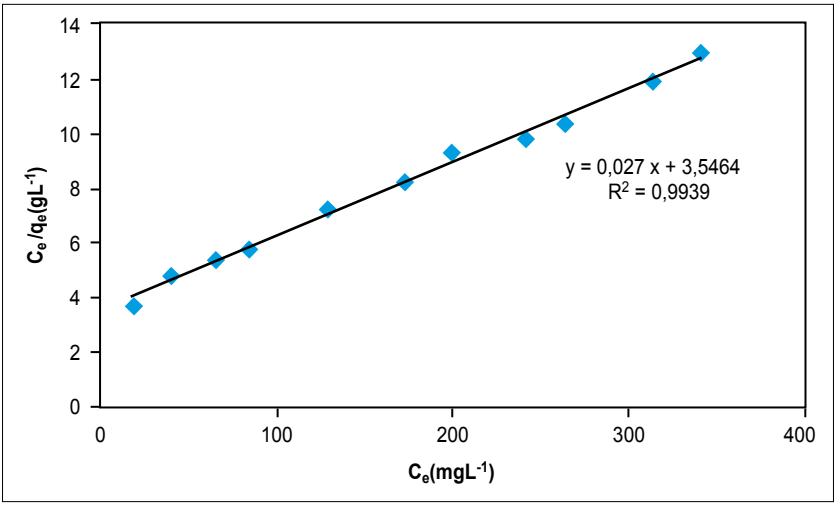
$$q = q_{max} - \left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{q}{C_e} \tag{2.10}$$

$$\frac{q}{C_e} = K_L\, q_{max} - K_L\, q_{max} \tag{2.11}$$

Geralmente, as duas primeiras formas são mais utilizadas. Portanto, tomando como base a Equação 2.8, a construção do gráfico 1/q *versus* 1/Ce irá produzir uma linha reta (a qual é geralmente obtida por um procedimento de ajuste linear por mínimos quadrados) com inclinação $1/(K_L q_{max})$ e interceptação, $1/q_{max}$. Conhecendo os valores da inclinação e a interceptação, podemos facilmente calcular valores para os dois parâmetros K_L e q_{max}.

A Figura 2.3 mostra os dados obtidos por Melo e colaboradores (MELO *et al*., 2013) em estudo da adsorção de íons metálicos Cu^{2+} em esferas de sílica-EDTA, em que um gráfico é construído a partir da Equação 2.9.

Figura 2.3 – Gráfico de C_e/q *versus* C_e para determinação dos parâmetros de Langmuir



Fonte: elaborada pelos autores.

Os dados foram coletados utilizando uma massa de 25mg de esferas de silica-EDTA em 25mL de solução numa faixa de concentração de 10 a 400mg L^{-1}, pH tamponado em 5,5 e sob agitação de 250rpm.

Assim, utilizando os coeficientes angular (inclinação) e linear (intercepto), os valores de q_{max} e K_L calculados são 37,03 e 7,60 x 10^{-3}, respectivamente.

É importante mencionar que alguns autores preferem a utilização do método não linear em vez do linear (FRANÇA, 2016; DOS SANTOS, 2019). De acordo com Ho (2006), o uso das quatro equações de Langmuir linearizadas mostradas acima provoca uma discordância entre os parâmetros obtidos quando utilizados os mesmos conjuntos de dados experimentais e, dessa forma, recomenda o uso do método não linear. Mais detalhes sobre erros contidos em transformações lineares poderão ser encontrados no Capítulo 5.

Melo *et al*. (2013) utilizaram os métodos linear e não linear para fins de comparação. Para o procedimento de otimização, uma função erro necessita ser definida para evolução do modelo. Nesse estudo, foi utilizada a soma do quadrado dos erros (SSE), que é a função erro mais utilizada na literatura, expressa pela Equação 2.12 (FOO; HAMEED, 2010).

$$SSE = \sum_{i=1}^{p} (q_{\exp} - q_{cal})^2 \qquad (2.12)$$

Em que:

q_{exp}: capacidade de adsorção experimental ($mg.g^{-1}$);
q_{cal}: capacidade calculada pelo modelo ($mg.g^{-1}$).

Como o método não linear se baseia em tentativas de estimação de valores, para, em seguida, o programa calcular os melhores valores dos parâmetros dentro de um menor erro, para não se tornar cansativo, uma estratégia importante é a estimação dos parâmetros pela forma linear e depois, com os valores definidos, submetê-los ao programa (DOS SANTOS, 2019). Assim, este deverá ajustar os valores obtidos de maneira a obter o menor erro possível. A Tabela 2.1 mostra os parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir utilizando os dois métodos.

Os modelos linear e não linear foram comparados utilizando-se o valor de R^2 como referência. Os resultados da Tabela 2.1 mostram que tanto os modelos lineares como os não lineares representam bem os

dados experimentais para os três íons metálicos estudados. Contudo, com a avaliação do erro estimado, verifica-se que os modelos não lineares apresentam menor valor da função erro, indicando que a análise de regressão não linear é mais eficiente (HONG *et al.,* 2009).

Observa-se também na Tabela 2.1 que a capacidade máxima de adsorção em sistema monoelementar usando o modelo não linear seguiu a ordem $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de q_{max} e K_L. A constante K_L corresponde à afinidade entre os sítios presentes na superfície do adsorvente e o adsorvato.

Tabela 2.1 – Parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir utilizando os métodos linear e não linear

Íon metálico	Modelo	Parâmetros			
		q_{max}	K_L	R^2	SSE
Cu^{2+}	Linear	37,03	$7,6 \times 10^{-2}$	0,99	0,65
	Não linear	37,64	$7,2 \times 10^{-2}$	0,99	$1,5 \times 10^{-2}$
Cd^{2+}	Linear	22,83	$3,4 \times 10^{-2}$	0,99	1,06
	Não linear	23,67	$2,9 \times 10^{-2}$	0,99	0,53
Zn^{2+}	Linear	39,52	$1,0 \times 10^{-2}$	0,99	0,61
	Não linear	36,38	$1,2 \times 10^{-2}$	0,99	0,28

Fonte: Melo (2012).

No entanto, em sistema monoelementar, observa-se que o maior valor de K_L foi encontrado para o cádmio, embora o valor de q_{max} tenha sido baixo em relação aos íons cobre e zinco. Isso pode ser explicado pelo raio iônico dos elementos que segue a ordem Cd > Zn > Cu (LIU; WANG; CHIOU, 2009). O maior raio do cádmio pode impedir o acesso deste aos poros do adsorvente, embora tenha maior afinidade pela superfície do adsorvente.

A equação modelo de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Esse modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em

superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (MCKAY, 1996; CIOLA, 1981).

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906). A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q = K_F C_e^{1/n} \tag{2.13}$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$logq = logK_F + \frac{1}{n} logC_e \tag{2.14}$$

Em que:

q: quantidade de adsorção no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$);

1/n: constante relacionada a heterogeneidade da superfície;

K_F: constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($mg.g^{-1}$ $(mg.L^{-1})^{-1/n}$).

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e 1/n a partir de regressão linear, um gráfico de q *versus* log C_e fornecerá uma inclinação de 1 / n e um intercepto log K_F (FEBRIANTO *et al*., 2009; SOUSA NETO,2012).

Analisando os pressupostos propostos pelo presente modelo e sua equação, é interessante comentar duas coisas a respeito. Primeiro, o modelo de Freundlich não impõe qualquer exigência de que a cobertura deva aproximar-se de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Além disso, a forma da equação mostra que o valor de q pode continuar a aumentar à medida que C_e aumenta. Contudo, analisando o processo de adsorção, vemos que isso é fisicamente impossível, de onde podemos concluir que dados experimentais que possuem elevados valores de C_e não são mais bem descritos à equação de Freundich (COONEY, 1999).

Foi também mencionado que a equação de Freundlich implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente de tipo exponencial, em vez do tipo uniforme como considerada no desenvolvimento da equação de Langmuir. De acordo com Cooney (1999), há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e que a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto que alguns são muito menos enérgeticos, e consequentemente a ligação do soluto adsorvido se dá mais fracamente.

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de 1/n), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente, por outro lado, quando o valor 1/n for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Com o valor de 1/n maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, isso sugere que há forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001). É importante ter em mente que a equação de Freundlich é incapaz de prever dados de equilibrio de adsorção quando são utilizadas faixas de concentrações extremamente elevadas. Além disso, essa equação não é reduzida à expressão de adsorção linear quando se tem uma concentração muito baixa. No entanto, geralmente, os trabalhos encontram-se dentro de uma faixa de concentração considerada moderada, podendo assim ser utilizada para ajuste de dados (COONEY, 1999).

Os parâmetros de Freundlich, calculados por análise de regressão linear e não linear obtidos juntamente com a função erro são listados na Tabela 2.2. Os modelos lineares e não lineares foram comparados tanto pelo valor de R^2 como pelo valor de função erro. Para todos os íons estudados, os valores de R^2 tanto para modelos lineares como para modelos não lineares estão bem próximos. Entretanto o valor da função erro é menor para os modelos não lineares, tornando-os satisfatórios na representação dos dados experimentais (DOS SANTOS, 2019; MELO, 2015).

O valor de n mostrado na Tabela 2.2 para todos os íons foi maior do que 1, indicando que adsorção é favorável. Esses dados coincidem

com os valores de R_L, confirmando a adsorção favorável. Na Figura 2.4, temos a comparação gráfica dos modelos de Langmuir e Freundlich por análise de regressão não linear para os íons Cu^{2+}, Zn^{2+} e Cd^{2+}.

Tabela 2.2 – Parâmetros para a isoterma linear e não linear de Freundlich

Íon metálico	Modelo	Parâmetros				
		N	1/n	K_F	R^2	SSE
Cu^{2+}	Linear	1,73	0,58	1,03	0,99	1,43
	Não-linear	1,97	0,51	1,47	0,99	0,24
Cd^{2+}	Linear	3,06	0,33	3,72	0,93	4,30
	Não-linear	3,05	0,33	3,73	0,95	0,54
Zn^{2+}	Linear	1,55	0,64	0,92	0,97	1,98
	Não-linear	1,85	0,54	1,51	0,99	0,09

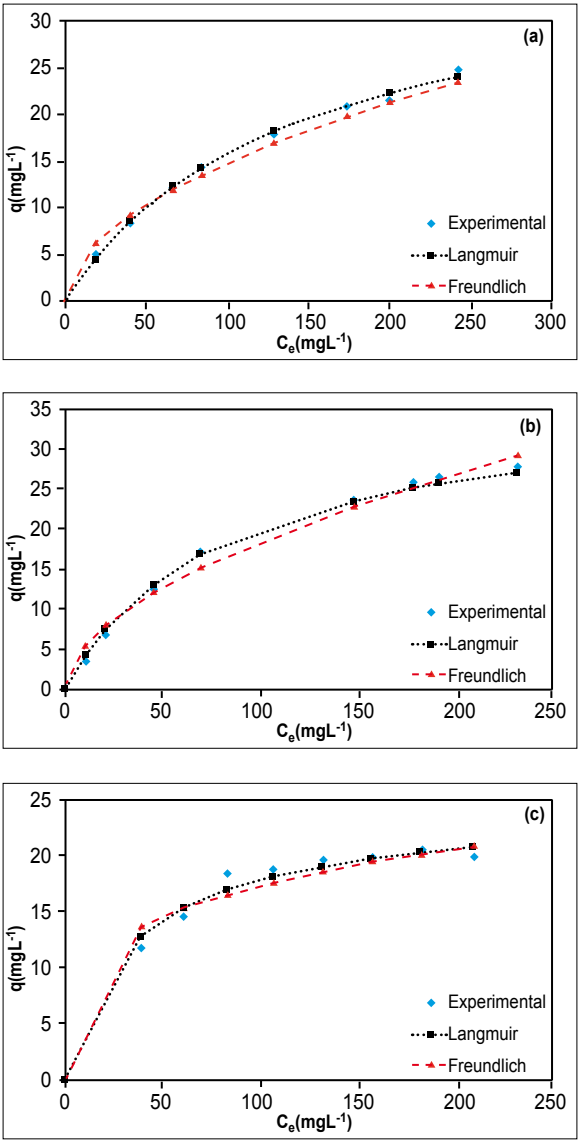
Fonte: Melo (2012).

De acordo com a Figura 2.4, o comportamento de adsorção observado é similar para os íons metálicos estudados em baixas concentrações, provavelmente devido à grande disponibilidade de sítios de adsorção. Com o aumento da concentração dos íons em solução, os sítios de adsorção se tornam menos disponíveis. Neste estudo, a capacidade de adsorção experimental segue a ordem $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ (MELO *et al*., 2013). Quando comparados os dois modelos (Figura 2.4 e Tabelas 2.1 e 2.3), observa-se que o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais.

Isotermas de Temkin

Essa equação de dois parâmetros leva em consideração interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação (FOO; HAMEED, 2010). Desconsiderando concentrações extremamente baixas ou extremamente elevadas, o modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear – e não logarítmica – com o aumento da cobertura do adsorvente (AHARONI; UNGARISH, 1977).

Figura 2.4 – Comparação das isotermas de adsorção não linear com a isoterma experimental para os íons (a) Cu^{2+}, (b) Zn^{2+} e (c) Cd^{2+}; massa de adsorvente 25mg; volume utilizado 25mL; pH 5,5; temperatura ambiente (28 ± 2ºC)



Fonte: Melo (2012).

Sua equação foi proposta inicialmente para descrever a adsorção de hidrogênio sobre eletrodos de platina em meio ácido e possui a seguinte forma:

$$q = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \tag{2.15}$$

Em que:

q: quantidade de adsorção no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);
R: constante universal dos gases ($J.mol^{-1}.K^{-1}$);
T: temperatura (K);
b: constante de Temkin em relação ao calor de sorção;
a_T: constante da isoterma de Temkin ($L.mg^{-1}$);
C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$).

Parece ser evidente que a isoterma de Temkin é muito mais adequada à descrição de processos de adsorção em meio gasoso (KIM *et al*., 2004), uma vez que muitos fatores que participam da complexidade dos sistemas em meio líquido não são considerados no desenvolvimento do modelo, como o pH, a organização das moléculas na superfície do adsorvente e até mesmo a solubilidade do soluto no meio líquido em questão.

Em geral, o modelo não descreve bem equilíbrios de adsorção de íons metálicos por biossorventes (FEBRIANTO *et al*., 2009), entre os quais se incluem fibras vegetais de resíduos da agroindústria. Por exemplo, o uso de fibras de *Carica papaya*, UMC, *Populus tremula*, *Lyngbya putealis* não se mostrou adequado a experimentos de biossorção de Hg^{2+} (BASHA; MURTHY; JHA, 2008), Ni^{2+} (ISIK, 2008), Cu^{2+} (DUNDAR; NUHOGLU; NUHOGLU, 2008) e Cr^{6+} (KIRAN; KAUSHIK, 2008) em fase líquida, respectivamente.

Por outro lado, dados experimentais de adsorção de tolueno por organosílica modificada se mostraram mais bem descritos à equação de Temkin do que às de Freundlich e Redlich-Peterson, como observado por Moura e colaboradores (MOURA *et al*., 2011).

Isotermas de Dubinin–Radushkevich (DR)

Essa equação descreve de maneira bastante satisfatória equilíbrios de adsorção de compostos orgânicos em fase gasosa sobre adsorventes sólidos. Da mesma forma que a equação de Temkin, a equação de DR é pouco aplicada a sistemas em fase líquida em razão de não considerar aspectos que compõem a complexidade dos equilíbrios neste meio, como pH, equilíbrios iônicos e interações soluto-solvente (FEBRIANTO *et al*., 2009).

A equação de DR foi originalmente desenvolvida para processos de adsorção baseados no preenchimento de poros de adsorventes com superfície não homogênea por vapores subcríticos e, em geral, é utilizada na descrição de mecanismos de adsorção, considerando-se distribuição gaussiana da energia e superfícies heterogêneas (DABROWSKI, 2001).

A equação na sua forma não linear:

$$q = q_m exp(-k\varepsilon^2) \tag{2.16}$$

a qual, na forma linearizada, torna-se:

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2 \tag{2.17}$$

Em que:

ε: potencial de Polianyi;

q: capacidade de adsorção no equilíbrio ($mol.g^{-1}$);

q_m: capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada ($mol.g^{-1}$);

k: constante associada à energia de adsorção (mol^2kJ^{-2}).

O potencial ε é representado pela Equação 2.18:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \tag{2.18}$$

Em que:

R: constante dos gases reais (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$);
T: temperatura na escala termodinâmica (K);
C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio ($mol.L^{-1}$).

O k presente na Equação 2.16 representa uma constante associada à energia média de adsorção E ($kJ.mol^{-1}$) pela Equação 2.19:

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \tag{2.19}$$

O valor da energia média de adsorção que o modelo de Dubinin-Radushkevich fornece permite a obtenção de valiosas informações sobre natureza da adsorção, sendo utilizado para a diferenciação da adsorção de metais como física ou química (DUBININ, 1960; KIRAN; KAUSHIK, 2008).

O modelo de DR tem sido aplicado com sucesso em meios de concentração de soluto de média a elevada, mas falha na previsão da Lei de Henry em condição de baixa pressão (ALTIN; OZBELGE; DOGU, 1998).

Isotermas de Redlich-Peterson

A equação empírica de Redlich-Paterson pode ser aplicada para processos adsortivos em amplas faixas de concentração. Em relação a essa variável, o modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos.

A equação da isoterma possui três parâmetros:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta}} \tag{2.20}$$

Em que:

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$);
q_e: capacidade de adsorção no equilíbrio ($mg.g^{-1}$);

K_{RP} (L g^{-1}), a_{RP} (mg.L^{-1}) e β expoente que varia de 0 a 1, são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

A equação empírica de Redlich-Paterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero (FOO; HAMEED, 2010; FEBRIANTO *et al*., 2009). O modelo de Redlich-Paterson é comumente utilizado para prever os equilíbrios envolvidos na biossorção de metais pesados, e, na maioria desses casos, o valor de β é próximo de 1, indicando que modelo de isoterma de Langmuir se ajustou bem aos dados experimentais.

Em alguns estudos de biossorção de metais, os dados experimentais são muito bem descritos pelo modelo. Como exemplo, pode ser citada a biossorção dos metais Cr (PREETHA; VIRUTHAGIRI, 2007), Cd (HO; OFOMAJA, 2006), Pb (HO, 2006) e Ni (PADMAVATHY, 2008) em diferentes tipos de adsorventes.

Em estudo da adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos por organosílica mesoporosa, os dados obtidos com o composto acenafteno foram melhor descritos pelo modelo de Redlich-Paterson em comparação com os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Temkin (VIDAL *et al*., 2011).

A aplicação dos diferentes modelos é apresentada nos exemplos a seguir.

A Tabela 2.3 mostra resultados de um estudo de isotermas de adsorção experimental do íon Cu^{2+} usando a casca do coco tratada com ácido tânico empregando regressão linear. No entanto, no texto, também são apresentados os valores obtidos utilizando-se regressão não linear. As condições experimentais foram tampão acetato pH = 5,5 e temperatura = 28 °C (SOUSA NETO, 2014).

Observa-se que a capacidade máxima de adsorção q_{max} (mg.g^{-1}) do adsorvente BCTânico obtida a partir da equação de Langmuir foi de 99,0 mg.g^{-1}, empregando o modelo linear, e o resultado utilizando o modelo não linear foi de 92,0 mg.g^{-1} para o íon Cu^{2+}. O modelo de Freundlich indicou, pelo parâmetro n, uma boa afinidade do adsorvato

pela superfície do adsorvente. O valor da constante de Freundlich foi 16 e 21 ($mg.g^{-1}$ $(mg.L^{-1})^{1/n}$), já o parâmetro n assumiu valor de 2,9 e 3,5 no método linear e não linear, respectivamente. O modelo de Dubinin – Radushkevich sugere que o processo ocorreu por uma quimissorção, sendo o valor da energia média de ligação igual a 15,8 e 16,7 ($kJ.mol^{-1}$) para o método linear e não linear, respectivamente. A análise linear do modelo de Temkin mostrou que o valor da constante de Temkin para BCTânico foi de $1,04L.mg^{-1}$.

Tabela 2.3 – Efeito da modificação no estudo de equilíbrio da adsorção de Cu^{2+} sobre o adsorvente BCTânico

Modelos	Parâmetros	
Langmuir	q_{max}	99
	K_L	0,056
	R^2	0,995
Freundlich	K_F	16
	N	2,9
	R^2	0,939
Dubinin–Radushkevich	q	123
	E	18,3
	R^2	0,995
Temkin	B	17,30
	K_T	1,04
	R^2	0,996

Fonte: Sousa Neto (2012).

A Tabela 2.4 apresenta os dados para o adsorvente proveniente das fibras de tururi (MELO *et al*., 2014). Em geral, o modelo de Sips melhor se adaptou aos dados devido aos menores valores da função erro, com exceçao ao modelo de Langmuir que melhor se ajustou aos dados dos íons níquel.

O modelo de Sips foi utilizado nesse trabalho para melhor explicar os dados de isotermas, uma vez que o modelo de Langmuir pressupõe que todos os sítios de adsorção são homogêneos, o que, de fato, é uma simplicidade do modelo.

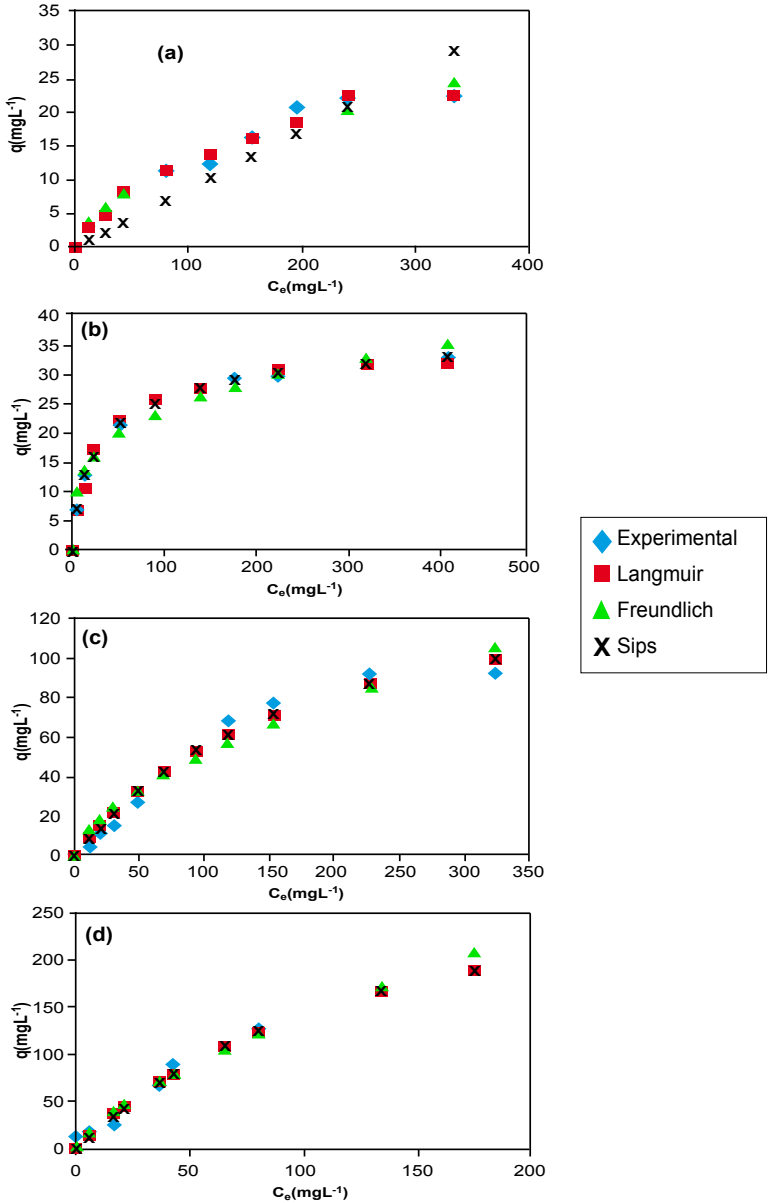
Como nesse estudo o adsorvente é do tipo lignocelulósico, em sua composição, temos diferentes grupos orgânicos distribuídos na sua superfície, o que pode levar a ligações com energias diferentes e, dessa forma, podemos considerá-lo um sólido heterogêneo. Um maior ajuste para o modelo de Sips demonstra que se tem a formação de uma monocamada, mas que as energias dos sítios de adsorção são distintas (GAMOUDI; SRASRA, 2019). Além disso, um maior ajuste é verificado devido a esse modelo possuir 3 parâmetros, o que diminui o erro. O modelo de Freundlich considera que os sítios de adsorção possuem afinidades diferentes para o adsorvato, isto é, a adsorção ocorre numa superfície heterogênea, e os primeiros locais a serem ocupados são os sítios de adsorção de maior energia (FEBRIANTO *et al*., 2009). A literatura reporta que processos de adsorção favoráveis estão associados a valores de 1/n entre 0,1 e 1 (MELO *et al*., 2013). A Tabela 2.4 apresenta valores nesse intervalo, indicando adsorção favorável desses íons nas fibras de tururi (MELO *et al*., 2014). Em geral, o melhor modelo de isoterma para descrever o equilíbrio de adsorção no tururi foi o modelo de Sips, que apresentou os mais baixos valores da função erro e os mais altos valores de R^2.

Tabela 2.4 – Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para as fibras de tururi em sistema monoelementar

		Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
	q_{exp}	22,23	32,82	92,20	188,8
Langmuir	q_{max}	50,12	36,36	156,8	346,3
	K_L	$2,43x10^{-3}$	$1,7x10^{-2}$	$5,4x10^{-3}$	$6,93x10^{-3}$
	R^2	0,9800	0,9900	0,9700	0,9900
	SQE	8,020	8,650	273,0	446,9
Freundlich	K_F	0,9780	6,840	2,950	5,330
	1/n	0,5500	0,2700	0,6200	0,7100
	R^2	0,9600	0,9600	0,9300	0,9700
	SQE	15,53	25,63	733,4	630,5
Sips	q_{maxS}	723,1	40,80	140,7	296,9
	K_S	$1,35x10^{-4}$	$2,26x10^{-2}$	$6,84\ x10^{-3}$	$9,39x10^{-3}$
	$1/n_s$	1,025	0,0226	1,107	1,107
	R^2	0,7064	0,9963	0,9800	0,9877
	SQE	119,7	2,614	197,2	430,1

Fonte: os autores.

Figura 2.5 – Isotermas experimentais e teóricas de a) Ni^{2+}, b) Cu^{2+}, c) Cd^{2+} e d) Pb^{2+} em fibras de tururi, sistema monoelementar



Fonte: elaborada pelos autores (MELO, 2015).

A Tabela 2.5 apresenta os dados das isotermas de adsorção para outro tipo de adsorvente lignocelulósico, as fibras de buriti (MELO, 2015).

Tabela 2.5 – Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para as fibras de buriti em sistema monoelementar

		Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
	q_{exp}	103,7	143,1	86,83	112,0
Langmuir	q_{max}	312,1	175,7	202,4	178,9
	K_L	$1,6x10^{-3}$	$1,6x10^{-2}$	$2,0x10^{-3}$	$5,0x10^{-3}$
	R^2	0,9800	0,9800	0,9800	0,9900
	ERRSQ	205,3	350,8	93,00	446,9
Freundlich	K_F	0,9400	11,87	1,210	5,020
	1/n	0,8200	0,4500	0,7200	0,5700
	R^2	0,9700	0,9200	0,9900	0,9000
	ERRSQ	318,2	1713,6	28,87	1131,1
q_{maxS}	159,6	153,7	635,0	112,6	
Sips	K_S	$4,94x10^{-3}$	$2,15x10^{-2}$	$2,6x10^{-4}$	$1,81x10^{-2}$
	$1/n_s$	1,370	1,280	0,7800	1,770
	R^2	0,9900	0,9900	0,9900	0,9900
	ERRSQ	127,5	215,9	39,69	163,4

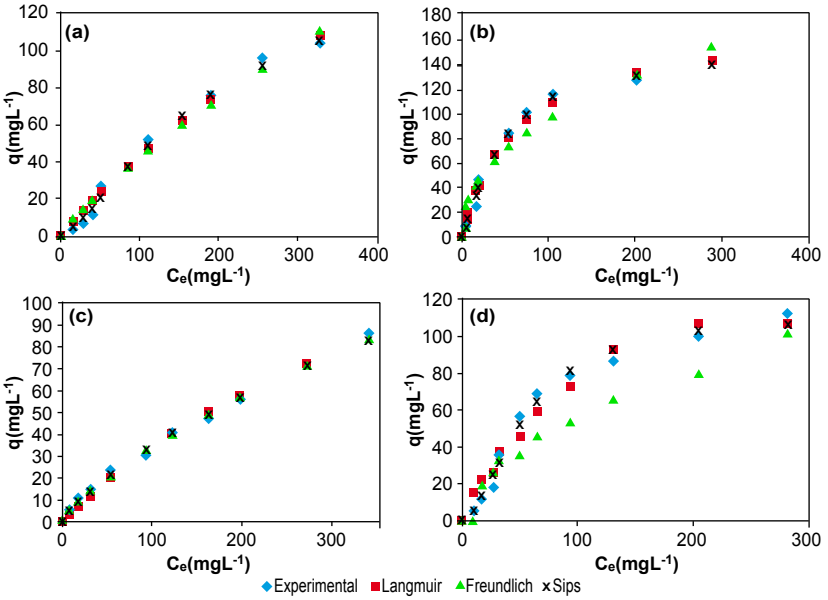
Fonte: elaborada pelos autores.

Como podemos observar, os dados foram melhor representados pela isoterma de Sips devido aos menores erros associados ao modelo. Mas o íon cádmio foi uma exceção, tendo seus dados experimentais melhor representados pelo modelo de Freundlich. Essas afirmações podem ser melhor comprovadas pelas isotermas apresentadas na Figura 2.6.

Como evidenciado pela Figura 2.6, a adsorção dos íons cádmio nos sítios de adsorção presentes nas fibras de buriti é proporcional à concentração da solução, ou seja, a isoterma, nesse caso, é do tipo linear. Esse tipo de isoterma não indica uma capacidade máxima para a adsorção, e, por isso, os valores da capacidade de adsorção de 202,4 e 635,0 mg g^{-1} feita pelo modelo de Langmuir e Sips, respectivamente, não podem ser usados. Esses dois modelos determinam uma capacidade máxima para o sólido, ou seja, se essa faixa fosse estendida, uma saturação do adsorvente seria observada. Quanto ao modelo de Freundlich, seus pressupostos sugeridos podem ser analisados pelo presente modelo e sua equação. É interessante comentar mais uma vez que esse modelo não impõe qualquer exigência de

que a cobertura deva aproximar-se de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Além disso, a forma da equação mostra que o valor de "q" pode continuar a aumentar, à medida que C_e aumenta. Entretanto, analisando o processo de adsorção, vemos que isso é fisicamente impossível, sugerindo que o melhor ajuste desse modelo aos dados experimentais do íon cádmio, resulta da forma da isoterma e da faixa de concentração utilizada. De acordo com Cooney (1999), esse é um dos fatores do bom ajuste da isoterma de Freundlich aos dados a baixas concentrações de analito. Com o aumento da concentração, a saturação do adsorvente é atingida, e desvios são observados, levando a um pobre ajuste dessa isoterma.

Figura 2.6 - Isotermas Experimentais e teóricas de a) Ni^{2+}, b) Cu^{2+}, c) Cd^{2+} e d) Pb^{2+} em fibras de buriti, sistema monoelementar

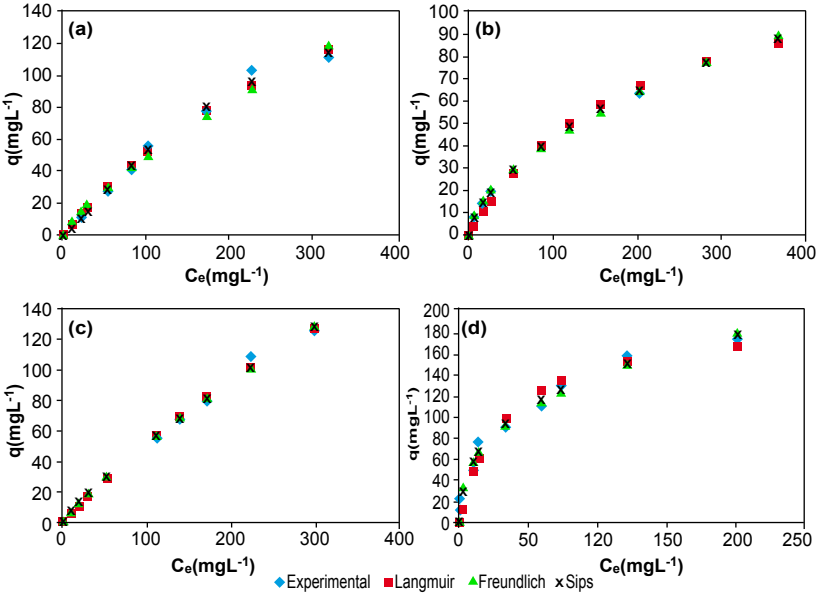


Fonte: elaborada pelos autores.

Outro exemplo bastante interessante usando materiais lignocelulósico ocorre com os talos da mamoneira (MELO, 2015). A Figura 2.7 e a Tabela 2.6 mostram que os dados experimentais foram melhor des-

critos pelo modelo de Sips, com exceção dos resultados para os íons cádmio, que foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir.

Figura 2.7 – Isotermas Experimentais e teóricas de a) Ni^{2+}, b) Cu^{2+}, c) Cd^{2+} e d) Pb^{2+} em talos de mamoneira, sistema monoelementar



Fonte: elaborada pelos autores.

Analisando as figuras a seguir, é perceptível que, com exceção dos íons chumbo (Figura 2.7d), a capacidade de adsorção é proporcional à concentração. Há uma linearidade com o aumento da concentração inicial. Esse tipo de isoterma é chamada de linear. Na verdade, ela está entre uma isoterma favorável e linear por uma leve inclinação.

Um olhar mais crítico sobre os perfis das curvas dos íons pode revelar um pouco mais sobre o ajuste dos modelos de isoterma aos dados experimentais. Analisando as capacidades de adsorção experimentais, pode-se verificar que a ordem de adsorção, nessas condições, é dada por: Pb(175,88) > Cd(124,80) > Ni(111,1) > Cu(89,23). A ordem das capacidades máximas de adsorção dos modelos de Langmuir e Sips são Cd(480,0) > Ni(274,1) > Pb(194,5) > Cu(131,1) e Cd(3059,60) >

Pb(493,0) > Cu(307,6) > Ni(179,9), respectivamente. Os perfis das curvas mostram que há uma tendência em ocorrer maior adsorção dos íons cádmio com o aumento da concentração, enquanto que, para os outros íons, parece haver uma tendência na saturação do adsorvente. Outro dado interessante apresentado na Tabela 2.6 são os valores de 1/n. A literatura reporta que processos de adsorção favoráveis estão associados a valores de 1/n entre 0,1 e 1 (MELO *et al.,* 2013). Assim, a Tabela 2.6 apresenta valores nesse intervalo para todos os íons, sendo que os valores para os íons cádmio são maiores do que os dos outros íons, indicando adsorção mais favorável.

Tabela 2.6 – Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para os talos da mamoneira em sistema monoelementar

		Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
	$q_{exp(mono)}$	111,1	89,23	124,8	175,38
Langmuir	q_{max}	274,1	131,1	480,0	194,5
	K_L	$2,29x10^{-3}$	$5,15x10^{-3}$	$1,21x10^{-3}$	$3,08x10^{-2}$
	R^2	0,9854	0,9872	0,9948	0,9432
	SQE	181,6	86,69	75,89	1703,3
Freundlich	K_F	1,443	3,097	1,060	24,27
	1/n	0,7657	0,5702	0,8429	0,3802
	R^2	0,9754	0,9966	0,9940	0,9678
	SQE	307,1	23,42	88,04	965,2
q_{maxS}	179,9	307,6	3059,6	493,0	
Sips	K_S	$4,856x10^{-3}$	$7,20x10^{-4}$	$8,74x10^{-5}$	$1,58x10^{-3}$
	$1/n_s$	1,250	0,6850	0,8575	0,4936
	R^2	0,9884	0,9972	0,9992	0,9690
	SQE	145,43	18,80	84,44	928,5

Fonte: elaborada pelos autores.

Em tese, cada modelo faz suas proposições. Contudo, é verificado que um ou a outro modelo, ou ainda a ambos, se ajustaram aos dados experimentais. Por exemplo, os pressupostos do modelo de Langmuir, apesar de ajustarem-se bem aos dados, falham em muitos aspectos, e essa falha deve-se à heterogeneidade da superfície do adsorvente. Em muitos casos da adsorção química, tipos diferentes de sítios ativos têm diferentes capacidades de adsorção para determinado analito. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em sítios específicos. Assim,

conclui-se que os modelos se complementam porque eles possuem muitas simplificações (MELO, 2015).

Equilíbrio para sistema multielementar

A maioria dos estudos teóricos e experimentais da adsorção na interface de sólido-líquido foi realizada para a remoção de um ou mais adsorvatos a partir de soluções aquosas (PAVASANT *et al*., 2006; VIDAL *et al*., 2014; MELO *et al*., 2016). Em geral, sistemas reais envolvem a presença simultânea de vários adsorvatos em águas residuais, ou seja, há uma competição entre eles pelos sítios de adsorção (DOS SANTOS, 2019; VIDAL, 2014). No entanto, o estudo de modelos de equilíbrio multielementar é essencial para compreender o sistema real, mas esses modelos geralmente são negligenciados (FEBRIANTO *et al*., 2009; VIDAL *et al*., 2014; MELO *et al*., 2014, MOREIRA *et al*., 2016; SOUSA *et al*., 2011).

Apenas algumas poucas equações foram desenvolvidas para descrever o equilíbrio em sistemas contendo mais de um adsorvato. Algumas são baseadas em equações específicas, como a de Langmuir, e outras são meramente empíricas. A maioria dos trabalhos utiliza as equações (DELLE-SITE, 2001) para dois solutos, no entanto, se houver necessidade, a equação de Langmuir pode ser estendida para descrever o comportamento de um sistema multicomponente em solução aquosa. A equação estendida de Langmuir (FEBRIANTO *et al*., 2009; AKSU, 2006) é dada pela seguinte expressão:

$$q_i = \frac{q_{maxi} k_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^{n} k_j C_j} \tag{2.21}$$

Para i = 1, 2, … , n, em que i e j representam os adsorvatos em estudo, q_i e q_{max} são a capacidade de adsorção no equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção, respectivamente.

O efeito da interação iônica no processo de adsorção de um sistema multielementar pode ser representado pela razão da capacidade de adsorção de cada metal na presença de outros íons, q_{mi}, pela capacidade

do mesmo metal quando este está sozinho na solução, q, de tal forma que (MOHAN; CHANDER, 2001):

– se $q_{mi}/q > 1$, a sorção é promovida pela presença de outros íons metálicos;

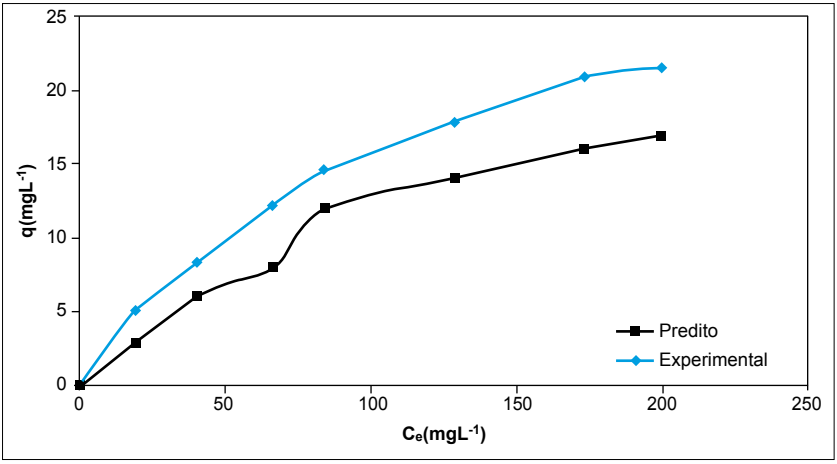
– se $q_{mi}/q = 1$, não existe interação observável;

– se $q_{mi}/q < 1$, a adsorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos.

A equação estendida de Langmuir foi ajustada aos dados experimentais de Melo *et al*., (2013) (Figuras 2.8 a 2.10).

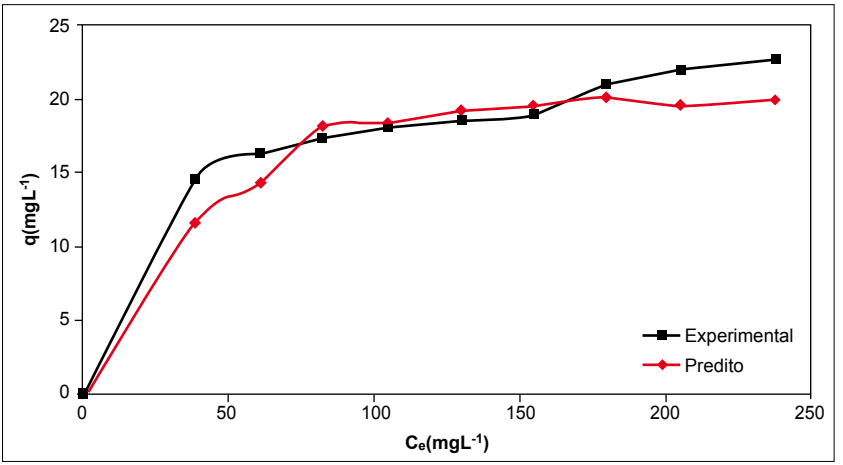
Considera-se que a carga e o raio iônicos estejam entre os fatores cuja complexa interação interfere nas diferentes capacidades de remoção de metais por um mesmo adsorvente, de modo que se torna difícil ordenar as capacidades de remoção com base em apenas um desses fatores (DOS SANTOS, 2019).

Figura 2.8 – Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Cu^{2+} numa solução multielementar (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}). Massa de adsorvente 25mg; volume utilizado 25mL; pH 5,5; temperatura ambiente (28 ±2ºC)



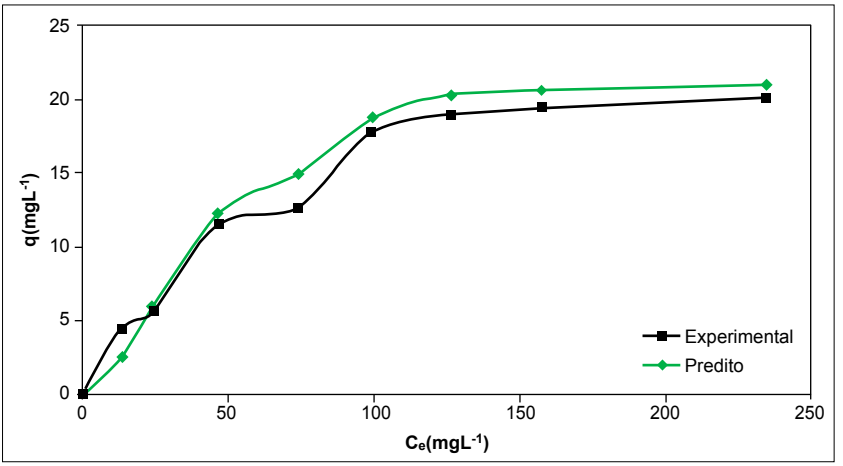
Fonte: Melo (2015).

Figura 2.9 – Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Cd^{2+} numa solução multielementar (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}). Massa de adsorvente 25mg; volume utilizado 25mL; pH 5,5; temperatura ambiente (28 ±2ºC)



Fonte: Melo (2015).

Figura 2.10 – Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Zn^{2+} numa solução multielementar (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}). Massa de adsorvente 25mg; volume utilizado 25mL; pH 5,5; temperatura ambiente (28 ± 2ºC)

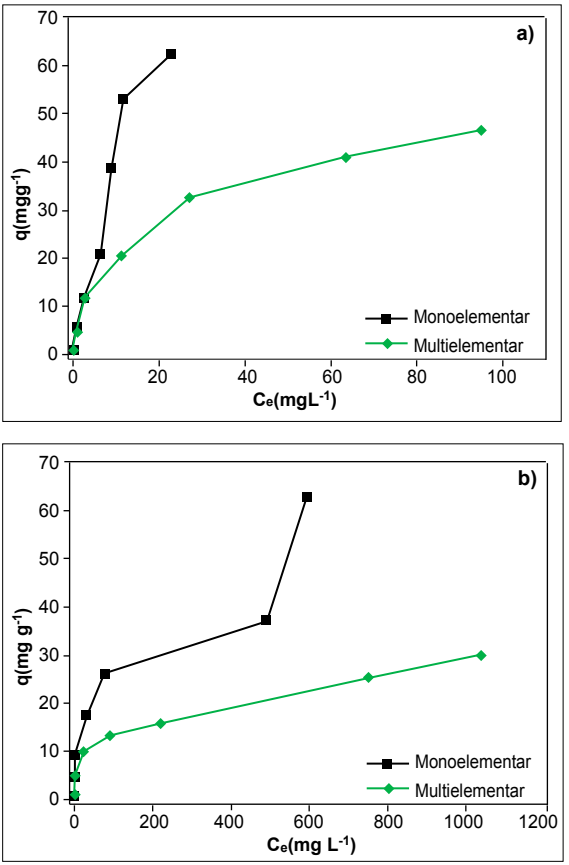


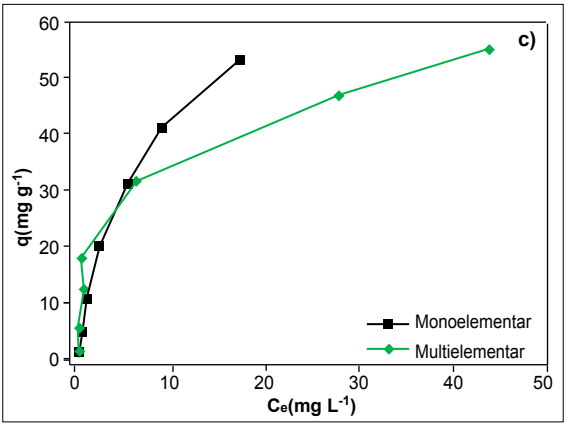
Fonte: Melo (2015).

Em sistema multielementar, os adsorvatos presentes na fase fluida competem para ocupar os sítios de adsorção disponíveis em determinados adsorventes, sendo de elevada importância avaliar as interações que ocorrem entre adsorvato-adsorvato e adsorvato-adsorvente (CAVALCANTE JÚNIOR, 1998).

A Figura 2.11 apresenta uma comparação entre isoterma monoelementar e multielementar dos íons Cu^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+} de um estudo, com intuito de ressaltar a diferença do comportamento dos dois sistemas (FRANÇA, 2016).

Figura 2.11– Comparação de isotermas monoelementar e multielementar dos íons a) Cu^{2+}, b) Ni^{2+} e c) Zn^{2+} em zeólita 4A.





Fonte: Adaptado de França (2016).

Diante desses resultados, destaca-se que, em baixas concentrações, os três íons apresentaram capacidade de adsorção para sistema monoelementar similar à de sistema multielementar, sugerindo a presença de sítios ativos ainda disponíveis na zeólita 4A (FRANÇA, 2016). Em contrapartida, em concentrações iniciais elevadas, nota-se que os sistemas monoelementares dos íons Cu^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+} exibiram maior capacidade de adsorção quando comparados aos estudos multielementares. Esse fato pode estar relacionado com competição entre os íons pelos sítios de adsorção, pois, ao aumentar a concentração inicial, consequentemente, aumenta-se a quantidade de íons presente na solução para disputar pelos sítios de adsorção. Logo esse comportamento pode inibir, aumentar ou diminuir a capacidade de adsorção dos adsorvatos (PIERANGELI *et al*., 2007; JACINTO *et al*., 2018).

Em geral, os adsorvatos presentes em solução nem sempre disputarão os mesmos sítios de adsorção. Assim, a seletividade é uma ferramenta bastante utilizada para determinar quais adsorvatos competirão pelos sítios de determinado adsorvente e a sua preferência de adsorção neste material, sendo calculada utilizando as equações a seguir:

$$S = \frac{(Q_A / C_{e,A})}{(Q_B / C_{e,B})} \qquad (2.22)$$

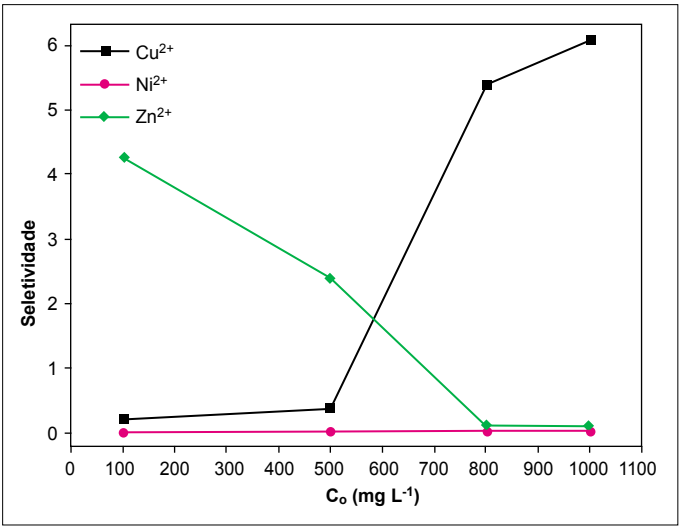
$$S = \frac{(Q_A / C_{e,A})}{(Q_B / C_{e,B}) + (Q_C / C_{e,C})} \quad (2.23)$$

Onde Q_A, Q_B e Q_C se referem, respectivamente, à capacidade de adsorção (mg g^{-1}) dos elementos "A", "B" e "C" no equilíbrio; e Ce são, respectivamente, as concentrações (mg L^{-1}) de "A", "B" e "C" no equilíbrio. A Equação 2.22 é utilizada para sistemas multielementares binários, e a Equação 2.23 para sistemas multielementares ternários (DOS SANTOS, 2019).

Quando S > 1, maior será a preferência de adsorção do metal "A" pelo adsorvente em comparação à preferência de adsorção dos metais "B" e "C". Valores de S = 1 indicam que a seletividade do metal "A" não é interferida pelos metais "B" e "C". Em valores de S < 1, é sugerida maior seletividade pelos metais coexistentes no sistema de adsorção.

A seletividade pode ser ilustrada a seguir, aplicando a Equação 2.23 aos dados de França (2016), na qual se determinou a seletividade da zeólita 4A em sistema multielementar dos íons Cu^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+} (Figura 2.12).

Figura 2.12 – Seletividade de adsorção em função das concentrações inicial dos íons Cu^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+} no sistema multielementar



Fonte: adaptado de França (2016).

Neste estudo, verificou-se o comportamento da seletividade em função do aumento da concentração. Observou-se que, entre os três metais, o Ni^{2+} apresentou menor seletividade (S < 1) em todas as concentrações estudadas, indicando menor preferência de adsorção pela zeólita 4A (FRANÇA, 2016). Além disso, notou-se que, com o aumento da concentração inicial dos íons, a seletividade do Zn^{2+} diminuiu à medida que a seletividade do Cu^{2+} aumentou. Esse fato pode estar relacionado com o efeito competitivo, devido à coexistência desses íons no mesmo sistema, sendo que o aumento da concentração inicial favoreceu a seletividade para os íons Cu^{2+}.

Em geral, esse efeito competitivo ocorre em sistema contendo mais de um adsorvato (mutielementar), podendo exibir três possíveis tipos de comportamento: sinergismo, antagonismo e não interação (ZHI-RONG; SHAO-QI 2010; UNUABONAH *et al.,* 2016). O efeito da interação entre íons no processo de adsorção em sistemas multielementares pode ser representado pela razão entre a capacidade máxima de adsorção para cada íon '*i*' na presença de outros íons (Q_{max}^{mix}) e pela capacidade máxima de adsorção do mesmo íon em sistema monoelementar (Q_{max}^{0}). Assim, para valores de $Q_{max}^{mix} / Q_{max}^{0} > 1$, a adsorção é promovida pela presença de outros metais (efeito sinérgico). Quando $Q_{max}^{mix} / Q_{max}^{0} = 1$, não há interação observada, e, quando $Q_{max}^{mix}/Q_{max}^{0} < 1$, a adsorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos no meio (efeito antagônico) (LI *et al.,* 2018; LIU; LIAN, 2019).

Para determinar o quanto a capacidade de adsorção de um adsorvato é reduzida pela presença do outro, utiliza-se a taxa de redução de adsorção (ΔY), definida pela equação a seguir (ANNA *et al.,* 2015; LIU E LIAN, 2019):

$$\Delta Y = \frac{Q_{max}^{0} - Q_{max}^{mix}}{Q_{max}^{mix}} x\ 100 \qquad (2.24)$$

No estudo competitivo de adsorção de Liu e Lian (2019), os íons Cd^{2+}, Ni^{2+} e Cu^{2+} apresentaram uma razão $Q_{max}^{mix} / Q_{max}^{0}$ de 0,176, 0,349

e 0,982, respectivamente. A relação de $Q_{max}^{mix} / Q_{max}^{0} < 1$ sugere um efeito de interação antagônico em sistema multielementar, no qual a adsorção de um íon é suprimida pela presença do outro. Com relação aos valores de ΔY, observou-se que as capacidades de adsorção dos íons Cd^{2+}, Ni^{2+} e Cu^{2+} foram reduzidas em 82,42%, 65,09% e 1,75%, respectivamente. Diante desse resultado, os autores destacam que a coexistência dos três íons metálicos suprime a adsorção dos íons Cd^{2+}e Ni^{2+} de forma mais significativa, mas apresenta pouco efeito na adsorção na adsorção dos íons Cu^{2+}, devido à maior eletronegatividade deste metal.

Referências

AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. *Journal of the Chemical Society*, v. 73, p. 456-464, 1977.

AKSU, Z. *et al*. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Research*, Ancara, v. 36, n. 12, p. 3063-3073, 2006.

ALI, R.; HULYA, K. Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinectic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, n. 1-3, p. 332-339, nov./jan., 2010.

ALTIN, O.; OZBELGE, H.; DOGU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal–clay mineral interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 198, n. 1, p. 130–140, jul./out. 1998.

BASHA, S.; MURTHY, Z.; JHA, B. Sorption of Hg (II) from aqueous solutions onto Carica papaya: application of isotherms. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 3, p. 980-986, jan. 2008.

CAVALCANTE JÚNIOR. *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial.* 1998. 180 f.

Tese (Titular em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. São Paulo: Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999.

DABROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1-3, p. 135 - 224, maio. 2001.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 30, n. 1, p. 187- 439, jan. 2001.

DOS SANTOS, B. A. *Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos.* 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

DUBININ, M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chemical Reviews*, v. 60, n. 2, p. 235-266, abr./maio. 1960.

DUNDAR, M.; NUHOGLU, C.; NUHOGLU, Y. Biosorption of Cu (II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, n. 1, p. 86-95, maio/abr. 2008.

FEBRIANTO, J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, abr./maio 2009.

FOO, K.; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2-10, mar./set. 2010.

FRANÇA. A. *Adsorção e pré-concentração dos íons Cu^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas usando como adsorvente zeólita 4A*. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemitry,* v. 57, p. 385-470, 1906.

GAMOUDI, S; SRASRA, E. Adsorption of organic dyes by $HDPy^{+}$-modified clay: Effect of molecular structure on the adsorption. *Journal of Molecular Structure*, v. 1193, n. 5, p. 522-531, mar./mai, 2019.

HO, Y. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 81-86, mar./maio. 2006.

HO, Y.; OFOMAJA, A. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, Pequim, v. 30, n. 2, p. 117-123, 2006.

HONG, S. *et al*. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1-3, p. 630-633, out./jan. 2009.

ISIK, M. Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by living and non-living ureolytic mixed culture. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Aksaray, v. 62, n. 1, p. 97-104, jun./set. 2008.

ITODO, A.; ITODO, H.; GAFAR, M. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, v. 14, n. 4, p. 141-145, dez. 2010.

JACINTO, J. *et al*. Removal and recovery of Critical Rare Elements from contaminated waters by living Gracilaria gracilis. *Jounal of Hazardous Materials*, v. 344, n. 15, p. 531-538, mai./out. 2018.

KIM, Y. *et al*. Arsenic removal using mesoporous *alumina prepared via a templating method. Environmental Science and Technology*, v. 38, n. 3, p. 924-931, dez. 2004.

KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environmental Science and Technology*, v. 20, n. 9, p. 895-904, set. 1986.

KIRAN, B.; KAUSHIK, A. Chromium binding capacity of Lyngbya putealis Exopolysaccharides. *Biochemical Engineering Journal*, v. 38, n. 1, p. 47-54, maio/jun. 2008.

KIRAN, B.; KAUSHIK, A. Chromium binding capacity of Lyngbya putealis Exopolysaccharides. *Biochemical Engineering Journal*, v. 38, n. 1, p. 47-54, maio/jun. 2008.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, abr./jun. 1916.

LI, X. *et al*. Non-Competitive and Competitive Adsorption of Pb^{2+}, Cd^{2+} and Zn^{2+} Ions onto SDS in Process of Micellar-Enhanced Ultrafiltration. *Sustainability*, v. 10, n. 1, p. 1-12, out./dez. 2018.

LIMA, A. C. A. *et al*. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, Fortaleza, v. 185-186, n. 15, 274-284, out./dez. 2012.

LIU C. *et al*. Biosorption of chromium, copper and zinc by wine-processing waste sludge: Single and multi-component system study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1-3, p. 386-392, out./jun. 2009.

LIU, R.; LIAN, B. Non-competitive and competitive adsorption of Cd^{2+}, Ni^{2+}, and Cu^{2+} by biogenic vaterite. *Science of The Total Environment*, v. 659, n. 1, p. 122-130, out./dez. 2019.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MELO, D. Q., VIDAL, C. B., MEDEIROS, T. C., RAULINO, G. S. C., DERVANOSKI, A., PINHEIRO, M. C., NASCIMENTO, R. F. (2016) Biosorption of metal ions using a low cost modified adsorbent (Mauritia flexuosa): experimental design and mathematical modeling. *Environmental Technology*, v. 37, n. 17, p. 2157-2171, Mar. 2016.

MELO, D. Q. *et al*. Adsorption Equilibria of Cu^{2+}, Zn^{2+}, and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres. *Journal of Chemical & Engineering Data,* v. 58, n. 3, p. 798-806, mar. 2013.

MELO, D. Q. *Uso de resíduos lignocelulósicos ativados como adsorventes na remoção de íons metálicos tóxicos:* estudos de batelada e coluna utilizando planejamento experimental. 2015. 172 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

MELO, D. Q.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; MAZZETTO, S. ; NASCIMENTO, R.F. Removal of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Pb^{2+} ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40883, maio, 2014.

MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multicomponent metal ions adsorption by activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 177, n. 2-3, p. 183-196, dez./fev. 2001.

MOREIRA, S. A.; MELO, D. Q.; LIMA, A. C. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; OLIVEIRA, A. H. B.; NASCIMENTO, R. F. Removal of Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n.22, p. 10462-10475, abril, 2016.

MOREIRA, S. A. *Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo*. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MOURA, C. P. *et al.* Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 363, n. 2, p. 626-634, maio/jul. 2011.

PADMAVATHY, V. Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 8, p. 3100-3109, nov./maio. 2008.

PAVASANT, P. *et al*. Biosorption of Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, and Zn^{2+} using dried marine green macroalga Caulerpa lentillifera. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 18, p. 2321-2329, jun./out. 2006.

PIERANGELI, M. *et al*. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. *Revista Brasileira de Ciência do Solo,* v. 31, n. 4, p. 819-826, jul./ago. 2007.

PREETHA, B.; VIRUTHAGIRI, T. Batch and continuous biosorption of chromium (VI) by Rhizopus arrhizus. *Separation and Purification Technology*, v. 57, n. 1, p. 126-133, nov./mar. 2007.

SOHN, S.; KIM, D. Modification of Langmuir isotherm in solution systems – definition and utilization of concentration dependent factor. *Chemosphere*, v. 58, n. 1, p. 115-123, nov./jul. 2005.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, J. P.; KEUKELEIRE, D.; SOUSA, A. F.; "NASCIMENTO, R.F. Single and multielementary isotherms of toxic metals in aqueous solution using treated coconut shell powder. *Desalination and Water Treatment*, v. 36, p. 289-296, 2011.

SOUSA NETO, V. O. *et al*. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *BioResources*, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011.

SOUSA NETO, V. O. *Modificação química da casca do coco bruto (Cocus nucifera) para a Remoção de Cu (II) e Efluente Sintético e Industrial*: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo. 2012. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará. 2012.

SOUSA NETO, V. O. *et al*. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *BioResources*, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011.

VIDAL, C. B. *et al.* BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of Environmental Management*, v. 112, n. 15, p. 178-185, maio/jul. 2012.

VIDAL, C. *et a*l. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science,* v. 357, n. 2, p. 466-473, out./fev. 2011.

VIDAL, CARLA B.; MELO, DIEGO Q.; RAULINO, GISELLE S.C.; DA LUZ, ADRIANA D.; DA LUZ, CLEUZIR; NASCIMENTO, R.F. Multielement adsorption of metal ions using Tururi fibers (Manicaria

Saccifera): experiments, mathematical modeling and numerical simulation. Desalination and Water Treatment, v. 57, n.19, p. 1-8, 2016. Março, 2016.

VIDAL, C. B.; RAULINO, G.S.C.; DA LUZ, A. D.; DA LUZ, C.; NASCIMENTO, R.F.; De Keukeleire, D. Experimental and Theoretical Approach to Multicomponent Adsorption of Selected Aromatics on Hydrophobically Modified Zeolite. *Journal of Chemical and Engineering Data,* v. 59, p. 282-288, dezembro, 2014.

ZHI-RONG, L.; SHAO-QI, Z. Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite. *Process Safety and Environmental Protection,* v. 88, n. 1, p. 62-66, maio/ago. 2010.

Capítulo 3

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

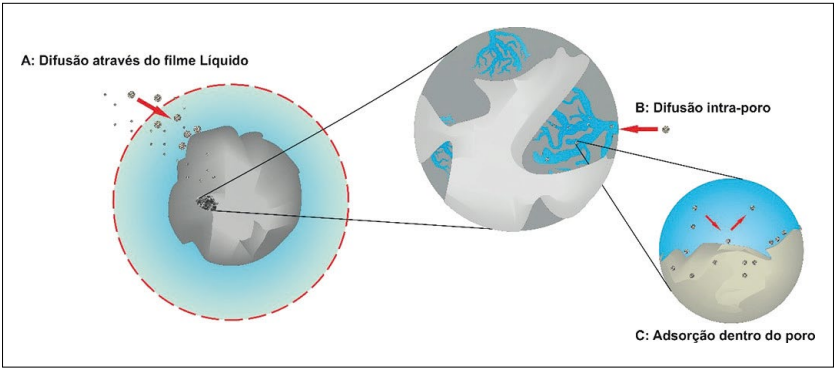
Carla Bastos Vidal
Ari Clecius Alves de Lima
Diego de Quadros Melo
Giselle Santiago Cabral Raulino
Ronaldo Ferreira do Nascimento

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, de onde deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores dessa partícula (VIDAL *et al*., 2014; SARMA *et al*., 2019; FRANÇA, 2016; DOS SANTOS, 2019). Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos (INGLEZAKIS *et al*., 2019):

a) Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferências de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula;
b) Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros;
c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Essas etapas descritas acima podem ser observadas na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Etapas da cinética de adsorção



Fonte: elaborada pelos autores.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a sua difusão da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, a agitação, o tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros.

Considerando-se uma partícula adsorvente homogênea esférica sujeita a uma mudança de concentração de uma espécie adsorvível na superfície, o adsorvato difundirá no interior da partícula conforme a lei de Fick, também conhecida como modelo de difusão homogênea na partícula (Equação 3.1) (RUTHVEN, 1984; RANI, *et al*., 2018; INGLEZAKIS *et al*., 2019).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_e r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \tag{3.1}$$

Em que:

D_e: coeficiente de difusão efetivo ($m^2\ s^{-1}$);
r: o raio do poro (m).

Na prática, nota-se que os adsorventes usualmente utilizados apresentam larga distribuição de tamanhos de poros no interior das partículas adsorventes e que vários mecanismos de difusão têm lugar a depender do tamanho relativo da molécula de adsorvato em relação ao tamanho do poro. A difusão intrapartícula pode ser de dois tipos: nos macroporos e nos microporos.

A difusão no macroporo ocorre facilmente devido às diferenças de tamanho das partículas do soluto e dos poros da fase sólida. A taxa de difusão no macroporo é influenciada pelos seguintes parâmetros: a difusividade mútua entre soluto e adsorvente, fator de tortuosidade, tamanho dos "pellets" e a concentração do soluto no sistema. O soluto pode difundir-se por vários mecanismos, entre os quais difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão na superfície e fluxo "Poiseuille" (RUTHVRN, 1984, CAVALCANTE JÚNIOR., 1998).

– *Difusão molecular* (D_m): difusão de poro ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros. Ocorre em poros muito grandes, as moléculas se difundem como se não houvesse paredes de poros. A Difusividade Efetiva (D_e) no poro dependerá de algumas propriedades da matriz porosa, como porosidade (ε_p) e fator de tortuosidade (τ_p) (Equação 3.2) (WILKE; CHANG, 1955; VALDERRAMA, *et al*., 2008; SOUZA *et al*., 2017):

$$D_e = D_m \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \tag{3.2}$$

O fator de tortuosidade é calculado pela distância real percorrida no interior do poro dividido pelo diâmetro da partícula (valores usuais para tortuosidade em adsorventes macroporosos situam-se entre 2 e 6) (RUTHVEN, 1984).

D_m ($cm^2\ s^{-1}$) representa o coeficiente de difusão molecular, e seu valor é estimado de acordo com a correlação de Wilke-Chang

(Equação 3.3) (WILKE; CHANG, 1955; REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987; SOUZA, *et al*., 2019).

$$D_m = 7{,}4\ x\ 10^{-8} \left(\frac{2{,}6\ M^{\frac{1}{2}}\ T}{\mu V_m{}^{0{,}6}} \right) \tag{3.3}$$

Onde

μ: viscosidade do solvente (cP);
M: massa molar do solvente ($g.mol^{-1}$);
T: temperatura (K);
V_m: volume molar do soluto na temperatura normal de ebulição ($cm^3.mol^{-1}$).

O valor 2,6 está relacionado ao solvente (adimensional), sendo recomendado este valor, caso o solvente seja a água.

– *Difusão de Knudsen* (D_k): ocorre, quando há colisões do adsorvato com as paredes dos poros do adsorvente sendo essas colisões mais frequentes do que as colisões entre as moléculas. Esse tipo de difusão normalmente ocorre quando o diâmetro de poro do adsorvente é próximo ao do adsorvato. O coeficiente de difusão de Knudsen ($cm^2\ s^{-1}$) independe da pressão e é dado pela Equação 3.4 (RUTHVEN, 1984; CAVALCANTE JÚNIOR, 1998; RANI, *et al*., 2018; RESHETNIKOV; KURZINA, 2019):

$$D_k = 9700\, r \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.4}$$

Onde

r: raio médio do poro (m);
M: massa molar do adsorvato ($g.mol^{-1}$);
T: Temperatura (K).

Em geral, o regime de Knudsen está presente simultaneamente à difusão molecular, de modo que a difusividade efetiva pode ser expressa pela Equação 3.5:

$$\frac{1}{D_s} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \tag{3.5}$$

– *Difusão superficial* (D_s): é o transporte de moléculas através da camada adsortiva na superfície do macroporo e só é significativa para espécies fortemente adsorvidas a temperaturas suficientemente baixas, quando se forma uma camada adsorvida espessa o suficiente para que haja transporte através dela. Normalmente, a difusão na superfície torna-se mais significativa nos poros pequenos, quando D_k também é significativo. A contribuição da difusão na superfície para difusividade global dependerá do equilíbrio de adsorção. Assim, considerando equilíbrio linear (RUTHVEN, 1984; CAVALCANTE JÚNIOR, 1998; XU *et al*., 2018) (Equação 3.6).

$$D_e = D_k + \left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right) KD_s \tag{3.6}$$

Onde

K: constante de Henry ($mol.kg^{-1}.Pa^{-1}$);
D_k: coeficiente de difusão de Knudsen ($cm^2.s^{-1}$);
ε_p: porosidade;
D_s: coeficiente de difusão na superfície ($cm^2.s^{-1}$).

– *Fluxo de Poiseuille*: em poros muito grandes, submetidos a gradiente de pressão, pode haver contribuição significativa ao transporte de massa para dentro das partículas adsorventes por convecção. Nessas condições, o fluxo é laminar, e o coeficiente de difusão resultante desse fluxo é expresso pela Equação 3.7 (RUTHVEN, 1984; CAVALCANTE JÚNIOR, 1998):

$$D_e = \frac{Pr^2}{8\mu} \tag{3.7}$$

Onde

r: raio do poro (m);
μ: viscosidade do fluido (Pa s);
P: pressão do sistema (Pa).

Esse mecanismo de difusão é mais comum em sistemas gasosos e em processos cromatográficos de alta pressão que utilizam resinas de poros extremamente largas.

Normalmente em sistemas em fase líquida, a difusão molecular domina o processo difusivo, enquanto que, para sistemas em fase gasosa, a difusão de Knudsen e a difusão de superfície são geralmente mais importantes.

Na região dos microporos, a resistência à difusão é, na maioria dos casos, a mais importante e responsável pela seletividade de forma. Na região intracristalina, as diferentes interações moleculares entre os vários adsorvatos e a estrutura do microporo podem levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies. Nessa região, os efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos são dominantes.

A cinética pode ser estudada, considerando um conjunto de resistências à transferência de massa:

- no filme (camada limite);
- no exterior à partícula adsorvente (Difusão externa);
- e no interior da partícula (Difusão no poro).

Difusão externa

Quando a resistência à transferência de massa está confinada num filme em redor das partículas, de espessura suficientemente pequena para admitir o perfil linear, então o transporte do soluto através do adsorvente é geralmente modelado pela lei da velocidade (Equação 3.8) (COONEY, 1999; JAIN *et al*., 2016; GUIZA *et al*., 2019):

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_f S_O (c - c_i) \tag{3.8}$$

Onde

$\bar{q}$: média da concentração do soluto no sólido (mol.cm^{-3});

c: concentração do soluto no líquido longe da superfície (mol.cm^{-3});

c_i: concentração do soluto no líquido na interface líquido/partícula (mol.cm^{-3});

S_o: área superficial da partícula adsorvente por unidade de volume da partícula adsorvente (cm^{-1});

k_f: coeficiente de transferência de massa no filme ($cm^2\ s^{-1}$).

O valor do k_f normalmente é estimado, dependendo do sistema líquido-sólido.

A resistência à transferência de massa através do filme fluido externo dependerá das condições hidrodinâmicas do sistema, afetando a espessura da camada laminar que envolve a partícula do adsorvente. Esse parâmetro não apresenta diferenças significativas quando comparado com outros tipos de transferência de massa do fluido para o adsorvente. Na prática, para maioria dos sistemas reais, as resistências à transferência de massa no poro são mais significantes do que a resistência externa à partícula.

Difusão nos poros e difusão no filme

Para investigar a contribuição do parâmetro de transferência de massa na cinética de adsorção, o modelo de difusão nos poros pode ser empregado pelo balanço de massa na partícula do adsorvente e na fase fluida. Para determinação desses parâmetros, os perfis de concentração obtidos nos ensaios cinéticos, bem como o conhecimento das isotermas de adsorção devem ser utilizados. O modelo de difusão nos poros admite os seguintes pressupostos:

a) A transferência de massa para o interior dos poros do adsorvente é governada pelo modelo da camada limite caracterizado pelo coeficiente de transferência de massa, k_f;

b) O adsorvente deve ser feito de material poroso onde o soluto deve difundir-se;

c) As partículas de adsorvente devem ser esféricas e com tamanho uniforme;

d) A adsorção é isotérmica e o comportamento de equilíbrio pode ser representado pela equação de Langmuir.

Esse modelo pode ser representado pela Equação 3.9 e 3.10 (COONEY, 1999).

– Balanço na fase sólida

$$\varepsilon_p = \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial q^*}{\partial t}\rho_{ap} = D_{ef}\left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2}\frac{2\partial C_p}{r\partial r}\right) \quad (3.9)$$

Condição inicial: t = 0; $C_p = 0$

Condição de contorno: r = 0; $\frac{\partial C_p}{\partial r} = 0$

– Balanço na fase líquida

$$r = R;\ \frac{\partial C_p}{\partial r} = \frac{K_f}{D_{ef}}\ (C - C_p) \quad (3.10)$$

Onde

C_p: concentração do componente adsorvida ($mg.L^{-1}$);
q^*: capacidade de adsorção teórica ($mg.g^{-1}$);
ε_p: porosidade da partícula adsorvente;
k_f: coeficiente de transferência de massa no filme ($cm.s^{-1}$);
D_{ef}: difusão efetiva;
ρ_{ap}: densidade aparente da partícula.

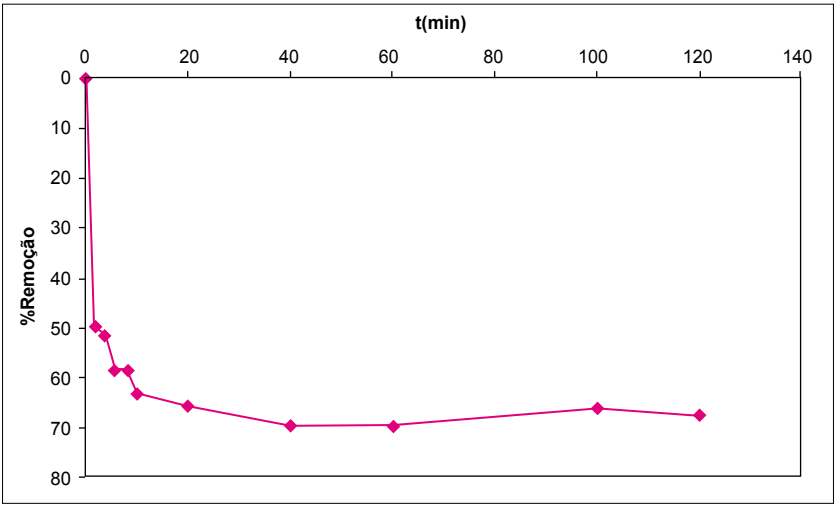
Tempo de contato

O tempo de contato é um parâmetro importante porque esse fator indica o comportamento cinético da adsorção para determinado adsorvente em determinada concentração inicial do adsorvato.

A Figura 3.2 mostra o efeito do tempo de contato para a adsorção dos íons Cu^{2+} no adsorvente de bagaço de coco em solução sintética a pH = 5,5 e concentração inicial igual a 100 mg L^{-1}. É possível verificar que a remoção aumenta rapidamente durante os estágios iniciais de adsorção do Cu^{2+} e, às taxas de remoção menores, alcança o equilíbrio após 40 minutos. Nos primeiros 2 minutos, a remoção chegou a 50% aproximadamente. Em 10 minutos, a remoção passa a ser em torno de 63%

correspondendo a aumento de 26% em relação aos dois minutos iniciais. Em 20 minutos, a remoção chega a aproximadamente 65,5%, correspondendo a um aumento menor de apenas 4% em relação ao tempo de 10 minutos. A cinética chega ao equilíbrio em 40 minutos com 69% de remoção e um aumento de 6% em relação ao tempo de 20 minutos.

Figura 3.2 – Adsorção do Cu^{2+} em soluções sintéticas (100mg L^{-1}) sobre o bagaço de coco modificado em função do tempo



Fonte: Sousa Neto *et al.* (2011).

Modelos cinéticos lineares

Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem (ROCHA *et al*., 2012; DOS SANTOS, 2019).

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido por esses modelos, e, portanto, os modelos da difusão intrapartícula devem ser empregados, como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963; CHANG *et al*., 2016; NEUBAUER *et al*., 2017; KIM; CHOI, 2017) e o modelo cinético de

Boyd (BOYD; SCHUBERT; ADAMSON, 1947a; BOYD; ADAMSON; MYERS JR., 1947b; VADIVELAN; KUMAR, 2005; HASSAN; IMRAN , 2018; CHENG *et al*., 2019).

Modelo de pseudoprimeira ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção realizada pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), de pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela Equação 3.11:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{3.11}$$

Onde

k_1: constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t: são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo *t*, respectivamente ($mg.g^{-1}$).

Após a integração da Equação 3.11 e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$, obtém-se a Equação 3.12.

$$\text{In } (q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \tag{3.12}$$

O valor de k_1 pode ser determinado pelo gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ *versus* t.

Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 3.13 (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{3.13}$$

Onde

k_2: constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

Integrando a Equação 3.13, similarmente, à Equação 3.11, obtém-se a Equação 3.14.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \tag{3.14}$$

Linearizando a Equação 3.14, tem-se a Equação 3.15:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3.15}$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos pelo intercepto e a inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) *versus* t. Se o modelo cinético de pseudossegunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) *versus* t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

Modelo de Weber e Morris

De acordo com Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_d) pode ser definido pela Equação 3.16.

$$q_t = K_d * t^{0,5} + C \tag{3.16}$$

Onde

q_t: quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida ($mg.g^{-1}$) em um tempo;

t: (min);

K_d: coeficiente de difusão intrapartícula ($mg.g^{-1}.min^{-0.5}$);

C: constante relacionada com a resistência à difusão ($mg.g^{-1}$).

O valor de K_d pode ser obtido da inclinação, e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t *versus* $t^{0,5}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior o valor de C, maior será o efeito da camada limite.

Porém, esse modelo possui o inconveniente de não levar em consideração parâmetros importantes como porosidade e raio da partícula, além de não considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, nas proximidades de $t = 0$, pois a equação envolve $t^{1/2}$.

Na prática, o processo não é simples, pois envolve vários segmentos de retas em que cada equação da reta corresponde a uma etapa de adsorção. O equilíbrio é alcançado quando q ($mg.g^{-1}$) não sofre mudanças com o passar do tempo e se observa uma linha horizontal. O modelo de Webber e Morris sugere que, se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (ou seja, o segmento de reta corta a origem), então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero, então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em $mg.g^{-1}$.

Modelo de difusão de Boyd

Em 1947, Boyd *et al.* (1947) publicaram uma série de artigos científicos, nos quais apresentam modelos teóricos para troca iônica que simulam estudos de equilíbrio, cinética e condições de não equilíbrio. Ao longo dos anos, alguns pesquisadores descobriram que esses modelos cinéticos também se aplicam aos sistemas de adsorção, e logo os modelos de difusão de Boyd foram aplicados em numerosos estudos de adsorção. No entanto, uma versão distorcida do modelo de difusão no poro de Boyd está circulando na literatura e foi utilizado em muitos trabalhos de pesquisa recentes (BOYD; SCHUBERT; ADAMSON, 1947a; BOYD; ADAMSON; MYERS JÚNIOR, 1947b).

Para determinar a difusão no interior dos poros, que é a etapa limitante do processo de adsorção, então os resultados podem ser tratados pelas equações 3.17–21

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp\left(-\pi^2 Bt\right) \quad (3.17)$$

Onde

F é obtido pela Equação 3.18:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (3.18)$$

Onde

q_e: quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo infinito ($mg.g^{-1}$);

q_t: quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo *t*;

Bt: função matemática de *F*.

O valor de Bt é determinado a partir da combinação das duas equações abaixo desenvolvidas por Reichenberg (1953).

Então, de acordo com o valor de F, temos as seguintes equações:

$$F > 0{,}85\ Bt - 0{,}4977 - \text{in}\ (1 - F) \quad (3.19)$$

$$F < 0{,}85\ Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\left(\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)\right)}\right)^2 \quad (3.20)$$

O termo Bt é calculado para cada valor de F. Em seguida, os valores resultantes de Bt são traçados contra t (gráfico de Boyd). Se o gráfico gerar uma reta que atravessa a origem, é possível concluir que o processo de difusão intraporo é a etapa limitante do processo de adsorção para a faixa de tempo especificada. A inclinação é igual à constante de B (constante de Boyd). O coeficiente de difusão D ($cm^2.min^{-1}$) está relacionado à constante de Boyd pela Equação 3.21.

$$B = \frac{\pi^2 D}{d^2} \quad (3.21)$$

Onde

D: coeficiente de difusão ($cm^2.min^{-1}$);
d: diâmetro médio das partículas (cm);
B: constante de Boyd.

Equação de Elovich

A equação de Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934) foi desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido (Ozacar e Sengil). Surpreendentemente essa equação tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido.

A equação não linear 3.23 foi obtida a partir da seguinte equação diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha\, e^{-\beta q_t} \tag{3.22}$$

Cuja forma não linear é dada pela Equação 3.23:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{in}\,(1 + \alpha\beta\, t) \tag{3.23}$$

Onde

α: taxa de adsorção inicial ($mg.g^{-1}min^{-1}$);
β: constante de dessorção ($mg.g^{-1}$);
q_t: quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa ($mg.g^{-1}$) utilizada no tempo t;
t: tempo (min).

Após integração e aplicando as mesmas condições de contorno da equação de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, a equação assume a seguinte forma linear (Equação 3.24):

$$q = \frac{1}{\beta} \text{in}\,(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \text{in}\,(t) \tag{3.24}$$

O gráfico (q) *versus* ln (t) gera uma reta a partir da qual se obtêm os parâmetros α e β pelo coeficiente linear e angular da reta respectivamente.

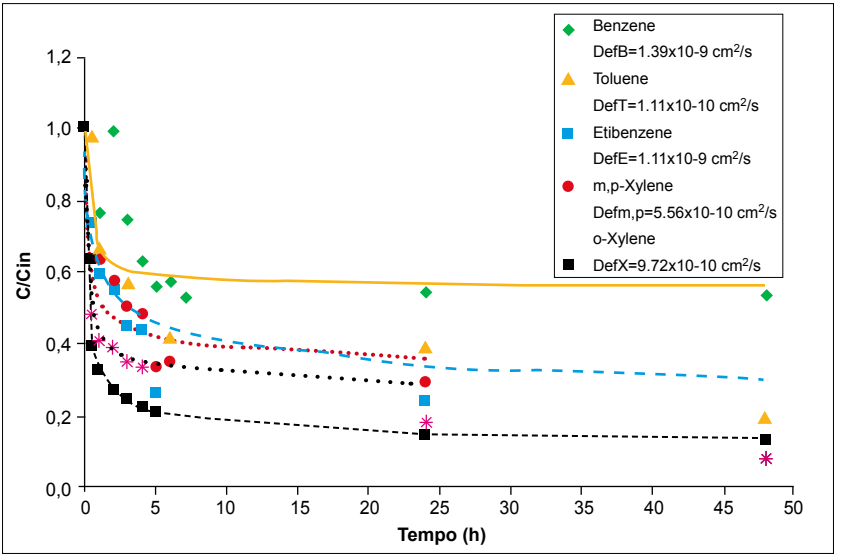
Aplicação dos modelos cinéticos

Vidal *et al*. (2014) realizaram estudos de cinética de adsorção de BTEX em zeólita modificada hidrofobicamente e aplicaram o modelo de difusão homogênea na partícula (Equação 3.1) a fim de obter os coeficientes de difusão efetiva dos compostos, de acordo com a Equação 3.1. Os resultados são mostrados na Figura 3.3.

Com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$q\,(r,0) = q_0;\;\; q\,(r,\,t) = q_0;\;\; \left.\frac{\partial q}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 \qquad (3.24)$$

Figura 3.3 – Cinética de adsorção multicomponente dos BTEX (Co = 10mg.L^{-1}, T = 28 °C, e pH = 7)

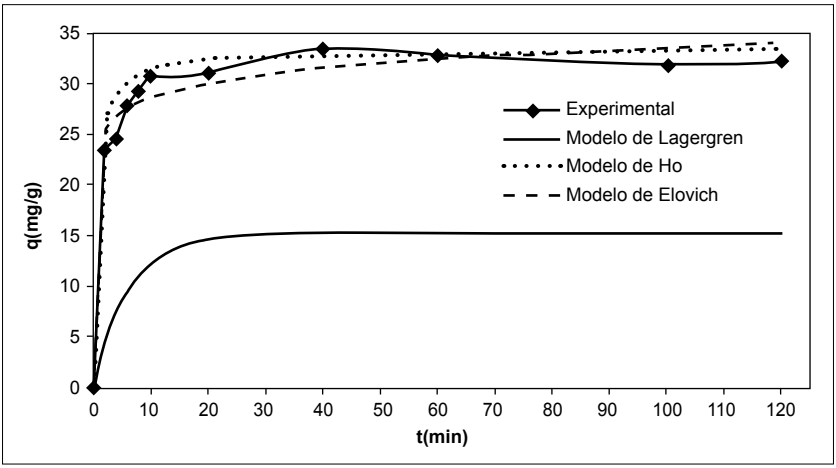


Fonte: Vidal *et. al.* (2014).

Os resultados da cinética mostraram que o tempo de equilíbrio da reação foi 6 horas. Os autores observaram também que a cinética inicialmente foi rápida, pois a adsorção, para esse caso, ocorre preferencialmente na superfície do material adsorvente, seguida de uma etapa mais lenta (adsorção intrapartícula).

Sousa Neto *et al*. (2011) estudaram a adsorção dos íons Cu^{2+} usando bagaço de coco como adsorvente, aplicando os modelos lineares de pseudoprimeira ordem (Lagergren), peseudossegunda ordem (Ho), Weber e Morris, Boyd e equação de Elovich. Como pode ser observado pela Figura 3.4, o modelo linear de pseudossegunda ordem não respondeu bem aos resultados experimentais, apresentando valor teórico muito abaixo do valor experimental apesar da boa correlação linear, diferente do modelo de pseudossegunda ordem, o qual descreveu bem os dados experimentais.

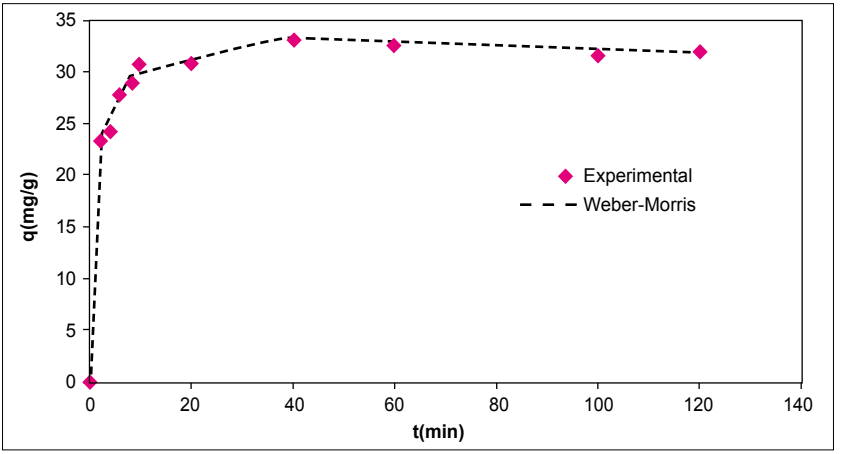
Figura 3.4 – Cinética de adsorção do Cu^{2+} em solução sintética (100mg.L-1) com o bagaço de coco. Modelos lineares de Ho e de Elovich



Fonte: Sousa Neto *et al.* (2011).

Na Figura 3.5, podemos observar o modelo de difusão proposta por Webber e Morris. O gráfico mostra que há boa concordância entres os dados teóricos e experimentais, indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção.

Figura 3.5 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris aplicado a adsorção do Cu^{2+} em soluções sintéticas (100mg.L^{-1}) sobre o bagaço de coco modificado. Condições experimentais: pH = 5,5.



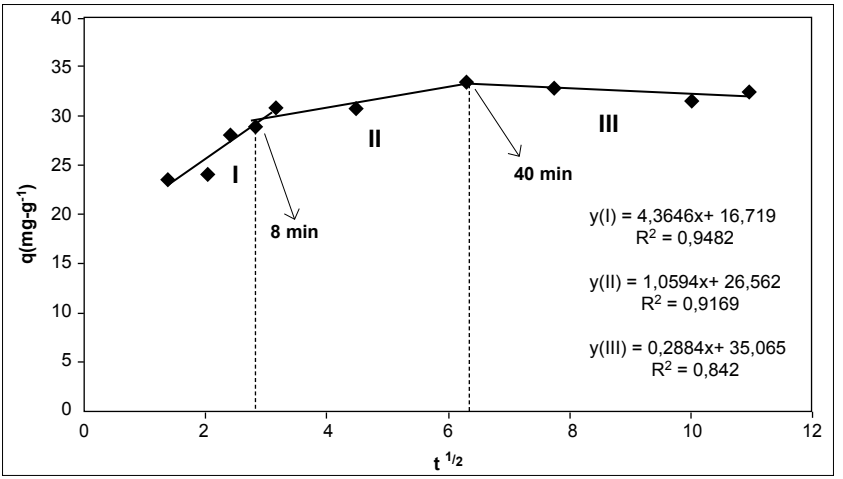
Fonte: Sousa Neto *et al*. (2011).

Já na Figura 3.6, podemos observar as etapas envolvidas na adsorção de Cu^{2+} sobre a superfície do adsorvente bagaço de coco. Verifica-se que, para o intervalo de tempo de 2–40 minutos, a difusão intrapartícula não foi o mecanismo predominante na adsorção, pois, na etapa I, observa-se que o coeficiente linear é diferente de zero e o valor de C é igual a aproximadamente 16,7mg.g^{-1}. O coeficiente de difusão para essa etapa é de k_d = 4,36mg.$g^{-1}t^{-1/2}$. Na etapa II, observa-se que há uma redução na constante de difusão cujo valor encontrado foi de k_d = 1,05 mg.$g^{-1}t^{-1/2}$ e o valor de C igual a 26,5mg.g^{-1}. Esse efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio (etapa III).

A Figura 3.7 mostra o gráfico de difusão do modelo de Boyd, podemos observar que novamente a difusão intrapartícula não é a etapa que determina o processo de adsorção ao longo do tempo, confirmando os resultados obtidos pelo modelo de Weber e Morris, pois a reta não passa pela origem. É possível verificar que os coeficientes de difusão na etapa I do gráfico de Webber e Morris da etapa II de Boyd são praticamente iguais. Isso ocorre porque eles se referem à mesma faixa de

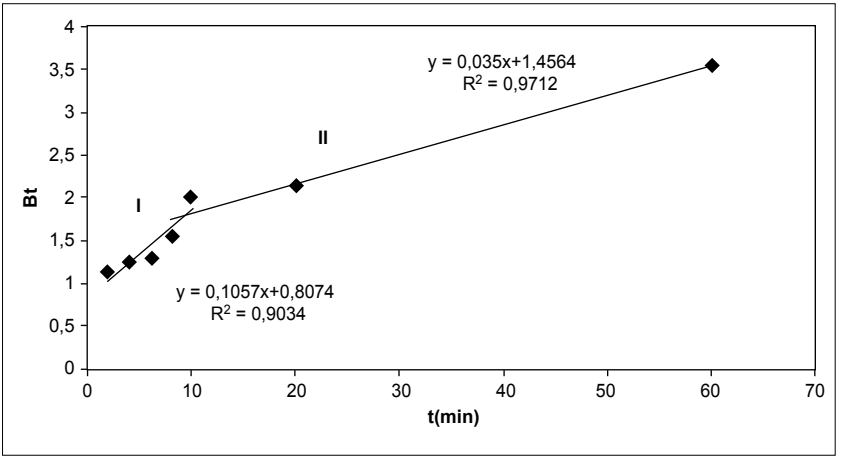
tempo similar. Isso sugere a perfeita adequação e complementaridade dos dois modelos para esse trabalho.

Figura 3.6 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção do Cu^{2+} em solução sintética (100mg.L^{-1}) sobre o bagaço de coco



Fonte: Sousa Neto *et al.* (2011).

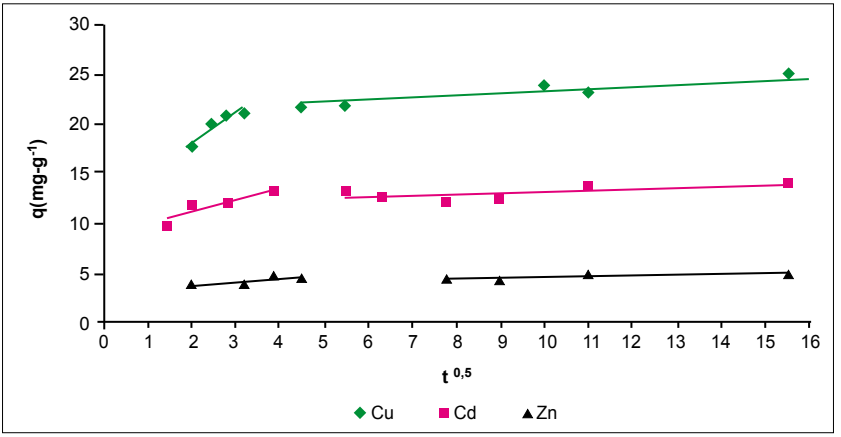
Figura 3.7 – Modelo de difusão intrapartícula de Boyd aplicado à adsorção do Cu^{2+} em soluções sintéticas (100mg.L^{-1}) sobre o bagaço de coco modificado



Fonte: Sousa Neto *et al.* (2011).

Melo *et al.* (2013) estudaram adsorção de íons metálicos em esferas de sílica funcionalizadas com EDTA e ajustaram os dados experimentais ao modelo de Weber. Os autores plotaram o termo q_t *versus* $t^{0,5}$ e obtiveram um gráfico (Figura 3.8). Neste trabalho foi observado um comportamento linear, passando pela origem no tempo inicial da cinética, o qual corresponde à adsorção na superfície externa do adsorvente (primeira etapa da cinética), também considerada pelos autores como adsorção instantânea. É possível ainda observar pelo gráfico uma segunda etapa (a partir do $t^{0,5}$ igual a 5), considerada a etapa final da adsorção, na qual a difusão intrapartícula decresce em concentrações baixas do adsorvente na fase fluida. Essas etapas sugerem que tanto a adsorção na superfície como a difusão intrapartícula contribuíram no mecanismo de adsorção para o trabalho citado (MELO *et al.*, 2013).

Figura 3.8 – Modelo de Weber e Morris aplicado à adsorção de íons metálicos em esferas de sílica funcionalizadas



Fonte: Melo *et. al.*, 2013.

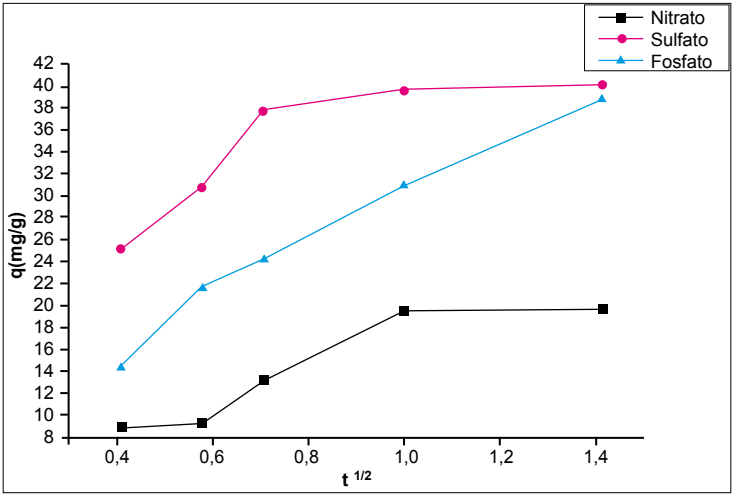
Rocha *et al.* (2012) estudaram o processo de adsorção do corante cinza reativo BF-2R utilizando mesocarpo de coco verde e utilizaram o modelo cinético de Weber e Morris para determinar qual etapa limita a adsorção. O modelo cinético foi tratado para determinar se a taxa de difusão intrapartícula é limitante e para encontrar o parâmetro para difusão intrapartícula, k_d, o qual foi de 0,5447 mg g^{-1} $min^{-1/2}$. O valor de C foi de

16,52 mg.g^{-1}, diferente de zero, o que indicou que a reta do gráfico qt *versus* t$^{1/2}$ não passou pela origem para o sistema em estudo. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade, e, no processo de transferência de massa, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Rocha *et al*. (2012) também utilizaram o modelo cinético de Boyd e verificaram que os dados experimentais não se comportam linearmente e não passam pela origem, o que demonstra que o processo de adsorção foi controlado por ambos os efeitos de difusão intrapartícula e difusão externa, o que corrobora os resultados obtidos pelo modelo de Weber e Morris.

Lima *et al.* (2012) estudaram a remoção de ânions (nitrato, sulfato e fosfato) utilizado o bagaço do coco modificado com sal quaternário de amônio como adsorvente e também utilizaram o modelo cinético de Weber e Morris a fim de predizer as etapas limitantes do processo adsortivo. Como pode ser visto na Figura 3.9, a reta não passa pela origem, esse comportamento pode ser devido à diferença na taxa de transferência de massa no início e no final do estudo cinético. Isso significa que a etapa de difusão no poro não é a etapa limitante do processo adsortivo.

Figura 3.9 – Modelo de Weber e Morris para adsorção de nitrato, sulfato e fosfato em bagaço de coco



Fonte: Lima *et al.* (2012).

No estudo de França (2016), os valores de difusividade dos íons Cu^{2+}, Zn^{2+}e Ni^{2+} em zeólita 4A foram calculados utilizando o simulador comercial gPROMS, para uma concentração 200mg.L^{-1}, aplicando as equações de balanço de massa na fase sólida (Eq. 3.9) e fluida (Eq. 3.10). Os resultados mostram maior valor de difusividade para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} (6, 643x10^{-8} cm^2.min^{-1}e 9,847x$10^{-8}$$cm^2$.$min^{-1}$, respectivamente) e menor para o íon Ni^{2+} (4,021x10^{-10} cm^2.min^{-1}), indicando maior resistência de difusividade para esse último íon metálico.

Referências

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JÚNIOR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II: Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, n. 11, p. 2836-2848, nov. 1947b.

BOYD, G. E.; SCHUBERT, J.; ADAMSON, A. W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, n. 11, p. 2818-2829, nov. 1947a

CAVALCANTE JÚNIOR, C. L. *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*. 1998. 180 f. Tese (Titular em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

CHANG, J. *et al*. Adsorption of methylene blue onto Fe_3O_4/activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, v. 119, p. 132-140, jan. 2016.

CHENG, X. *et al*. Adsorption of furazolidone, D-Cycloserine, and Chloramphenicol on Granular Activated Carbon Made from Corn Stover. *Journal of Environmental Engineering,* v. 145, n. 7, jul. 2019.

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999.

DOS SANTOS, B.A. *Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos.* 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

FRANÇA. A. *Adsorção e pré-concentração dos íons Cu^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+} em soluções aquosas usando como adsorvente zeólita 4A*. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

GUIZA, S.; HAJJI, H.; BAGANE, M. External mass transport process during the adsorption of fluoride from aqueous solution by activated clay. *Comptes Rendus Chimie,* v. 22, n. 2-3, p. 161-168, out./fev. 2019.

HASSAN, S.; IMRAN, Z. Adsorption of ionic liquids onto an activated carbon: kinetic modeling studies. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 32, p. 32112-32121, jun./set. 2018.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. Resources. *Conservation and Recycling*, v. 25, n. 3-4, p. 171-193, ago./ago. 1999.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of hazardous materials*, v. 367, n. 5, p. 224-245, 2018.

JAIN, R. *et al*. Higher Cd adsorption on biogenic elemental selenium nanoparticles. *Environmental Chemistry Letters*, v. 14, n. 3, p. 381-386, 2016.

KIM, Se-Ho; CHOI, Pyuck-Pa. Enhanced Congo red dye removal from aqueous solutions using iron nanoparticles: adsorption, kinetics, and equilibrium studies. *Dalton Transactions*, v. 46, n. 44, p. 15470-15479, 2017.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LIMA, A. C. A. *et al*. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186, n. 15, p. 274- 284, out./dez. 2012.

MELO, D. Q. *et al*. Adsorption Equilibria of Cu^{2+}, Zn^{2+}, and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 58, n. 3, p. 798-806, mar. 2013.

NEUBAUER, R. *et al*. Acid base interaction and its influence on the adsorption kinetics and selectivity order of aromatic sulfur heterocycles adsorbing on Ag-Al_2O_3. *Chemical engineering journal*, v. 309, p. 840-849, set./out. 2017.

RANI, S. PRUSTY, B. K.; PAL, S. K. Adsorption kinetics and diffusion modeling of CH_4 and CO_2 in Indian shales. *Fuel*, v. 216, p. 61-70, 2018.

REICHENBERG, D. Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Journal of American Chemical Society*, v. 75, n. 3, p. 589-597, maio. 1953.

REID, R. C. *et al*. *The Properties of Gases and Liquids*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1987.

RESHETNIKOV, S.; KURZINA, I. Investigation of adsorption of water vapor on porous aluminium oxide material. *Materials Science and Engineering,* v. 597, n. 1, 2019.

ROCHA, O. R. S. *et al.* Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, set./mar. 2012.

ROGINSKY, S. Z.; ZELDOVICH, J. Die katalytische oxydation von kohlenmonoxyd auf mangandioxyd. *Acta Physicochima USSR*, v. 1, p. 554, 1934.

RUTHVEN, Douglas. M. *Principles of Adsorption & Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. S; BHATTACHARYYA, K. G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 7, p. 6245-6278, ago. /jan. 2019.

SOUSA NETO, V. O. *et al*. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *BioResources*, Fortaleza, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 122, p. 298-307, set./abr. 2017.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Experimental and mathematical modeling of hindered diffusion effect of cationic dye in the adsorption onto bentonite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102891, nov./jan. 2019.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, n. 1, p. 90-100, out./jan. 2005.

VALDERRAMA, C. *et al*. Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: intraparticle diffusion coefficients. *Journal of hazardous materials,* v. 157, n. 2-3, p. 386-396, jun./jan. 2008.

VIDAL, C. B. *et al.* Experimental and theoretical approach to multi-component adsorption of selected aromatics on hydrophobically modified zeolite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 59, n. 2, p. 282-288, fev. 2014.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*, v. 89, p. 31-59, 1963.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, v. 1, p. 264-270. Jun. 1955.

XU, G. *et al*. Adsorption model development for mass transport characteristics of MFEP structure by physisorption method. *Chemical Engineering Journal*, v. 354, n. 15, p. 922-931, maio/ago. 2018.

Capítulo 4

TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Ari Clecius Alves de Lima
Iara Jennifer Moura Duarte
Antonia Mayza de Morais França
Carla Bastos Vidal
Cícero Wellington Brito Bezerra
Diego de Quadros Melo
Giselle Santiago Cabral Raulino
Ronaldo Ferreira do Nascimento
Vicente de Oliveira Sousa Neto

Sendo o movimento uma propriedade inalienável da matéria e a energia a grandeza que caracteriza esse estado de movimento, é compreensível que às transformações, sejam elas físicas ou químicas, estejam associadas variações energéticas. A termodinâmica é a parte das ciências físicas que examina tais variações e, portanto, possui amplo domínio e aplicação.

O fluxo de energia entre sistema e vizinhança pode ser empregado como critério de espontaneidade. Quando a energia deixa o sistema, este é denominado exergônico ($\Delta G < 0$) e, portanto, espontâneo. Contrariamente, quando a energia aporta no sistema ($\Delta G > 0$), o processo é dito endergônico, consequentemente, não espontâneo.

Essas observações se prestam ao fenômeno da adsorção (Equação 4.1), o qual é de natureza físico-química. Na adsorção, forças atrativas

atuam de modo a permitir o recobrimento de uma dada superfície (adsorvente, ≡S), por espécies afins (adsorvato, A(aq)), de modo a haver sempre liberação de energia.

$$\equiv S_{(s)} + A_{(aq)} \leftrightarrow \equiv S - A_{(s)} + \text{Energia} \quad (4.1)$$

Assim, sempre que, a uma dada temperatura, a variação da energia de Gibbs relativa ao processo de adsorção for negativa ($\Delta G_{ads} < 0$), o processo ocorrerá espontaneamente, embora nada se possa prever sobre o tempo necessário para que ele ocorra. Para uma dada temperatura, ΔG_{ads} pode ser expresso como:

$$\Delta G°_{ads} = \Delta H°_{ads} - T\Delta S°_{ads} \quad (4.2)$$

Onde

$\Delta H°_{ads}$: variação líquida na entalpia do processo de adsorção ($kJ.mol^{-1}$);

$\Delta S°_{ads}$: variação líquida na entropia do processo de adsorção ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio termodinâmico, isto é, quando não tende mais a deslocar-se para reagentes ou produtos, assume a seguinte condição: $\Delta G^o = 0$, o que equivale a $\Delta S^o_{ads} = 0$.

Como dito no Capítulo 1, quando as forças envolvidas no processo forem fracas, do tipo de van der Waals, a adsorção é dita física ou fisissorção, e a energia liberada pelo sistema é pequena, da mesma ordem de grandeza de uma condensação. Nesse caso, a molécula sorvida não se fixa em um sítio específico da superfície, podendo nela mover-se na mesma (ATKINS, 1999; RIBEIRO, 2019). Ao contrário, quando envolve ligações químicas, o processo é designado quimissorção, ou adsorção química (ATKINS, 1999). Como são mais frequentes medidas de entalpia (a entalpia de adsorção pode ser medida pela determinação da variação da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida), valores para ΔH_{ads} de até 25 $kJ.mol^{-1}$, na verdade, menos negativo do que este valor, podem ser indicativos

de uma fisissorção. Quando a entalpia do processo assumir valores suficientes para indicar rompimentos e formação de ligações químicas, isto é, mais negativo (processo espontâneo) do que 40 $kJ.mol^{-1}$, a adsorção pode ser classificada como quimissorção. Na prática, esse critério não é absoluto, embora válida a tendência de quanto maior a energia liberada, maior a propensão para formação de ligações químicas entre adsorvente – adsorvato.

Além da diferença de entalpia entre os processos de fisissorção e quimissorção, outras características podem ser pensadas para esses sistemas. Por exemplo, no caso de existir interação de natureza covalente entre os participantes, haverá também dependência direcional devido à necessidade de sobreposição dos orbitais envolvidos; a cobertura da superfície tende a ocorrer em monocamada; haverá menor dependência da adsorção com a temperatura, e o processo tenderá à irreversibilidade, pois, se liberou energia para formar uma ligação, necessita igualmente de energia para o seu rompimento e dessorção do adsorvato.

Parâmetros termodinâmicos

A estimativa dos valores para os parâmetros termodinâmicos da adsorção é de grande utilidade e importância. Entre outros pontos, permite:

- determinar se o processo é factível, isto é, espontâneo;
- se é regido majoritariamente por contribuição entálpica ou entrópica;
- estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente;
- fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente;
- indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção), além de favorecer o entendimento do estudo mecanístico.

Para este último ponto, aspectos cinéticos precisam ser mais considerados.

Os parâmetros termodinâmicos mais amplamente explorados nesses estudos são constante de equilíbrio (K_e); variação da energia

de Gibbs ($\Delta G°_{ads}$); variação da entalpia ($\Delta H°_{ads}$) e variação da entropia ($\Delta S°_{ads}$).

As equações 4.3 – 4.5 relacionam esses parâmetros entre si.

$$\frac{\partial (ln\ K_{ads})}{\partial (T^{-1})} = - \frac{\Delta H°_{ads}}{R} \tag{4.3}$$

$$\text{In } K_{ads} = \frac{\Delta S°_{ads}}{R} - \frac{\Delta H°_{ads}}{RT} \tag{4.4}$$

$$\Delta G°_{ads} = - RT\text{ln}K_{ads} \tag{4.5}$$

Todos esses parâmetros podem ser estimados a partir dos dados de equilíbrio ou isotermas, desde que as medidas sejam efetuadas em temperaturas distintas, com o mínimo de três pontos. A isoterma de adsorção, base dos cálculos termodinâmicos, é um gráfico que fornece a quantidade adsorvida do componente por massa do adsorvente, em função da concentração de equilíbrio desse componente (MCQUARRIE; SIMON, 1997).

Originalmente, as expressões matemáticas para a maioria dos modelos de isotermas de adsorção foram derivadas empiricamente, mas podem ser pensadas a partir de argumentos termodinâmicos (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998). É condição de equilíbrio, que, para a espécie A (Equação 4.1), os seus potenciais químicos sejam iguais nas duas fases (Equação 4.6):

$$\mu_A^{\equiv S} = \mu_A^{(aq)} \tag{4.6}$$

Como $\mu_A = \mu_A^0 + RTlna_A$, em que R é a constante dos gases ($8{,}314 J.K^{-1}.mol^{-1}$) e aA é a atividade da espécie A, resulta que (Equação 4.7):

$$\mu_A^{0,\equiv S} + RTlna_A^{\equiv S} = \mu_A^{0,\equiv S} + RTln\,(f(\Theta)) = \mu_A^{0,(aq)} + RTlna_A^{(aq)} \tag{4.7}$$

Onde

$a_A^{\equiv S}$: pode ser melhor representada como função do grau de cobertura (θ) da superfície adsorvente: $f(\theta)$. Definindo-se a energia de Gibbs padrão como (Equação 4.8):

$$\Delta G°_{ads} = \mu_A^{0,\equiv S} - \mu_A^{0,(aq)} \tag{4.8}$$

E, aplicando a exponencial na Equação 4.7, a expressão termodinâmica genérica para a isoterma de adsorção fica (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998):

$$a_A^{(aq)} = a_A^{\equiv S} \exp\left(\frac{-\Delta G°_{ads}}{RT}\right) \tag{4.9}$$

Os diferentes modelos desenvolvidos para o cálculo dos parâmetros das interações adsorvato/adsorvente passam a considerar o termo da exponencial constante e a expressar a atividade do adsorvato na superfície do adsorvente de modo diverso.

Outra forma de considerar a abordagem é substituindo, na Equação 4.8, os potenciais químicos pelos seus termos respectivos, definindo a constante de equilíbrio para o processo de adsorção (Equação 4.10) (RAMESH; LEE; WONG, 2005):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT\left[\ln\left(\frac{f(\theta)}{a_A^{(aq)}}\right) = -RTlnK_{ads}\right. \tag{4.10}$$

Dentre a diversidade de isotermas de adsorção, citamos os modelos de Langmuir e Freundlich, como de dois parâmetros ajustáveis; os de Redlich–Peterson, Sips, Langmuir–Freundlich, Fritz–Schlunder, Radke–Prasnitz, Tóth e Jossens, como de três parâmetros; Weber–van Vliet, Fritz–Schlunder e Baudu como de quatro parâmetros; e o de Fritz–Schlunder, como de cinco parâmetros (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007; CESTARI *et al*., 2009).

Por serem os modelos de Langmuir e de Freundlich os mais empregados, merecem maiores comentários.

Isoterma de Langmuir

Considerando o equilíbrio expresso pela Equação 4.1 e a relação apresentada pela Equação 4.10, a expressão para a constante de adsorção de Langmuir (LANGMUIR, 1918) torna-se:

$$K_{ads} = \frac{f(\theta)}{a_A^{(aq)}} = \frac{\theta}{(1-\theta)a_A^{(aq)}} \tag{4.11}$$

Onde

$$\theta = \frac{\textit{espécie adsorvida por gd adsorvente}}{\textit{espécie necessária para formação de uma monocamada}} = \frac{q_e}{q_{max}} \tag{4.12}$$

Então

$$\Theta = \frac{q_e}{q_{max}} = \frac{K_{ads}a_A^{(aq)}}{1+K_{ads}a_A^{(aq)}} \tag{4.13}$$

Rearranjando:

$$q_e = \frac{q_{max}\, K_{ads}a_A^{(aq)}}{1+K_{ads}a_A^{(aq)}} \tag{4.14}$$

Ou na forma linearizada:

$$\frac{a_A^{(aq)}}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_{ads}} + \frac{a_A^{(aq)}}{q_{max}} \tag{4.15}$$

A atividade da espécie A em solução é comumente simplificada para a concentração de equilíbrio, C_{eq}. Portanto, a análise do gráfico $\frac{C_{eq}}{q_e}$ x C_{eq} fornecerá como coeficientes angular e linear os parâmetros q_{max} e K_{ads}, respectivamente.

Esse modelo admite, em linhas gerais, que:

i) a superfície do sólido contém um número definido de sítios de adsorção, sendo que cada sítio poderá adsorver somente uma molécula;
ii) há a formação de monocamada na superfície, a qual estabelece o valor para q_{max};
iii) não há interação entre as moléculas vizinhas;
iv) todos os sítios são homogêneos e uniformes, isto é, a energia é distribuída de maneira igual em relação a todos os sítios de adsorção.

Isoterma de Freundlich

Freundlich aplicou e divulgou uma equação empírica da literatura (FREUNDLICH, 1906; FREUNDLICH, 1926; MCBAIN, 1932; DABROWSKI, 2001), para a qual não tinha nenhuma justificativa teórica. Ainda que essa equação não tenha sido concepção sua, em virtude dos seus esforços, ela passou a ser denominada de equação de Freundlich (Equações 4.16 e 4.17).

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \tag{4.16}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + {}^{1}/_{n} \ln C_{eq} \tag{4.17}$$

Nas equações acima, à exceção dos termos n e K_F, os quais são constantes para um dado sistema a uma temperatura específica, os demais termos foram definidos previamente. A partir da linearização dos dados experimentais em conformidade com a Equação 4.17, esses dois parâmetros podem ser determinados.

O modelo de Freundlich corresponde a uma correlação logarítmica entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato. À medida que a adsorção acontece, a energia de adsorção diminui (FREUNDLICH, 1926; ASNIN; FEDOROV; CHEKRYSHKIR, 2000). Empiricamente o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial pelo adsorvato é devido à heterogeneidade da superfície. Portanto a equação de Freundlich pode aplicar-se a superfícies não uniformes.

Modelagem dos dados experimentais

Diferentes modelos de isotermas podem concordar, em maior ou menor extensão, aos dados experimentais. Os parâmetros comumente empregados pelas correlações são os coeficientes de determinação (r^2) e o qui-quadrado (χ^2), cujas expressões matemáticas estão apresentadas a seguir. A depender do modelo empregado, é possível também confrontar os valores q_{max} experimental e teórico (previsto pelo modelo) (equações 4.18 – 4.20).

$$r^2\,(\%) = 100x\,\frac{\Sigma(q_{teo} - \bar{q}_{exp})^2}{\Sigma(q_{teo} - \bar{q}_{exp})^2 + \Sigma(q_{teo} - q_{exp})^2} \tag{4.18}$$

$$\chi^2 = \Sigma\,\frac{(q_{teo} - q_{exp})^2}{q_{teo}} \tag{4.19}$$

$$\Delta\Gamma(\%) = 100\,x\sqrt{\frac{\Sigma[(q_{exp} - q_{teo})/q_{exp}]^2}{\text{n -1}}} \tag{4.20}$$

Onde

q_{exp} : quantidade adsorvida experimentalmente (mg/g);
q_{teo} : quantidade teórica predita pelos modelos (mg/g);
$\bar{q}_{exp}$: média dos valores experimentais (mg/g).

Quanto melhor a adequação do modelo aos dados experimentais, isto é, quanto mais próximos forem os valores previstos dos resultados observados experimentalmente, melhor o ajuste, menor o valor para (χ^2), mais próximo do valor q_{exp} será o q_{teo}, e mais próximo de 100 o valor de r^2.

Obtenção dos parâmetros termodinâmicos de adsorção

Quando se dispõe de isotermas a diferentes temperaturas, é possível a estimativa dos parâmetros termodinâmicos (ΔG_{ads}, ΔH_{ads} e ΔS_{ads}), a partir de métodos gráficos. O primeiro cuidado, e talvez a maior difi-

culdade, esteja na estimativa do valor da K_{ads} (Equação 4.11). Essa constante de equilíbrio pode ser reescrita da seguinte forma (Equação 4.21):

$$K_{ads} = \frac{q_e}{q_{max} - q_e} \frac{1}{C_{eq}} \tag{4.21}$$

Em que, conforme a Equação 4.12, q_{max} é o número de sítios disponíveis no sólido, ou a sua capacidade máxima de adsorção dada em mol/g ou mg/g. O problema é que esse parâmetro nem sempre é devidamente considerado nessa análise, e costumeiramente se empregam os valores máximos observados nas isotermas em estudo, como se todos os sítios ativos do sólido estivessem, de fato, ocupados para aquele caso específico. Quando o modelo de Langmuir se ajusta bem aos dados experimentais, a constante de adsorção de Langmuir (a qual se relaciona com a constante de equilíbrio de adsorção) pode ser convenientemente empregada para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010).

A partir do valor estimado para a K_{ads}, e pela equação de van't Hoff (Equação 4.4), é possível a confecção do gráfico lnK_{ads} *versus* T^{-1}, cujo comportamento linear pode permitir a estimativa direta dos parâmetros termodinâmicos ΔS^{o}_{ads} e ΔH^{o}_{ads}, a partir dos respectivos coeficientes linear e angular. Contudo, em alguns casos, é possível que a equação de van't Hoff não assuma um comportamento linear, mas uma equação polinomial de segunda ordem (Equação 4.22 e 4.23) (CESTARI *et al*., 2009; ZUBIETA *et al*., 2008):

$$lnK_{ads} = A + B.T^{-1} + C.(T^{-1})^2 \tag{4.22}$$

$$\frac{\partial (lnK_{\text{ads}})}{\partial (T^{-1})} = B + 2C.T^{-1} \tag{4.23}$$

Onde

$\Delta G°_{\text{ads}} = \Delta H°_{\text{ads}} - T\Delta S°_{\text{ads}}$;

A, *B* e *C*: são os coeficientes da regressão polinomial de segunda ordem.

A derivada parcial da Equação 4.22 possibilita a determinação da entalpia de adsorção (equação 4.3), cujo valor na equação de van't Hoff permite o cálculo da ΔS^{o}_{ads}. Conhecidos os valores ΔS^{o}_{ads} e ΔH^{o}_{ads}, ou mesmo K_{ads}, automaticamente ΔG_{ads} é conhecido (equações 4.2 e 4.5).

A relação de Clausius – Clapeyron (equações 4.24 e 4.25) permite também a estimativa do valor da entalpia de adsorção, ΔH_{ads}, como coeficiente angular da reta de lnC_e x T^{-1}, na condição q_e constante.

$$\frac{dln\,(C_e)}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \tag{4.24}$$

$$\Delta H_{ads} = R\,\frac{dln\,(C_e)}{d(1/T)}\Bigg|_{q_e} \tag{4.25}$$

A concentração de equilíbrio (C_e) é obtida a partir das isotermas de adsorção, com um valor estabelecido para q_e e para cada temperatura. Caso ΔH_{ads} varie em função de q_e, assume-se que a superfície do adsorvente é heterogênea.

Valores negativos para $\Delta G°_{ads}$ acompanhados de valores positivos para $\Delta S°_{ads}$ indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Além disso, valores positivos para $\Delta S°_{ads}$ sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente.

A energia padrão de Gibbs da adsorção foi estimada empregando as equações 4.26 – 4.28. A Tabela 4.1 mostra os valores dos parâmetros termodinâmicos $\Delta G°_{ads}$ (J.mol $^{-1}$), $\Delta H°_{ads}$ (kJ.mol^{-1}), $\Delta S°_{ads}$ (J.mol^{-1}.K^{-1}) para a adsorção do Cu^{2+}. Os métodos I e II se referem tão somente à utilização, respectivamente, da constante K_L (de Langmuir) e K_T (de Temkin) obtidas a partir das isotermas nas temperaturas de 301, 308, 313 e 318K.

$$\Delta G°_{ads} = -RT\,lnK_L \tag{4.26}$$

$$\Delta G°_{ads} = -RT\,lnK_L \tag{4.27}$$

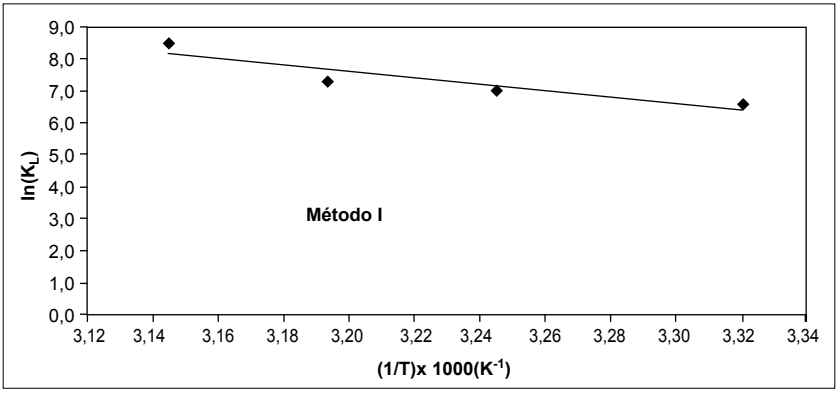
$$\Delta G°_{ads} = \Delta H°_{ads} - T\Delta S°_{ads} \quad (4.28)$$

O gráfico de *ln Kversus* 1/T é uma linha reta, onde os coeficientes angular e linear fornecem os valores da $\Delta H°_{ads}$ e da $\Delta S°_{ads}$ (TICIANELLI; GONZALEZ, 1998; HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007), respectivamente.

Nas Figuras 4.1 e 4.2, podemos observar os gráficos de *ln K versus* 1/T (K^{-1}) empregados na determinação dos parâmetros termodinâmicos.

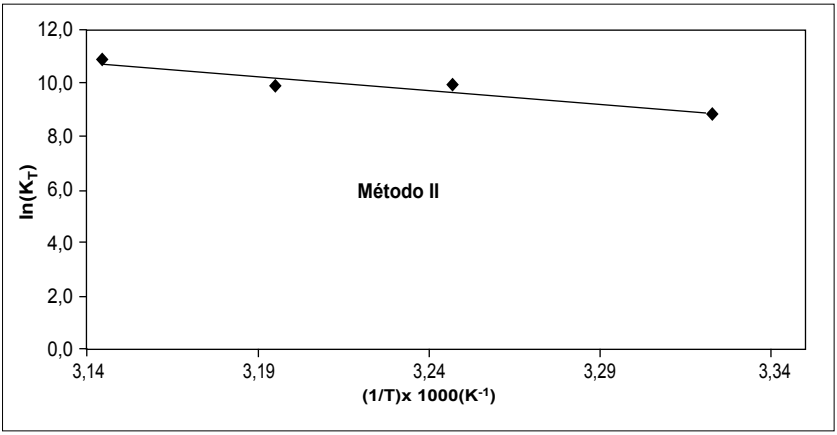
Empregando o método I, a energia livre de Gibbs de adsorção de Cu^{2+} foi -16,34 J mol^{-1} (301K); -18,00 J mol^{-1} (308K), -19,06 J mol^{-1} (313K) e -22,44 J mol^{-1} (318K). Empregando o método II, o valor de $\Delta G°_{ads}$ foi -22,14 J mol^{-1} (301K), -25,25 J mol^{-1} (308), -25,976 J mol^{-1} (313K) e -28,53 J mol^{-1} (318K), como visto na Tabela 4.1. Observa-se que os valores da constante de Langmuir (K_L) aumentaram com o aumento da temperatura, confirmando a natureza endotérmica da adsorção. Verifica-se que as constantes de Tenkim (K_T) seguem a mesma tendência.

Figura 4.1 – Estudo termodinâmico método I: adsorção do íon Cu^{2+} no adsorvente bagaço de coco



Fonte: Sousa Neto *et al.,* (2011).

Figura 4.2 – Estudo termodinâmico método II: adsorção do íon Cu^{2+} no bagaço do coco



Fonte: Sousa Neto *et al*. (2011).

Tabela 4.1– Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do Cu^{2+} no bagaço de coco

Adsorvente	T (K)	Método I			Método II		
		ΔGº J/mol^{-1}	ΔHº kJ/mol^{-1}	ΔSº J.mol^{-1}/K^{-1}	ΔGº J/mol^{-1}	ΔHº kJ/mol^{-1}	ΔSº J.mol^{-1}/K^{-1}
Bagaço de coco	301	16, 34	86,20	0,34	-22,14	85,05	0,36
	308	18,00			-25,25		
	313	19,06			-25,97		
	318	22,44			-28,53		

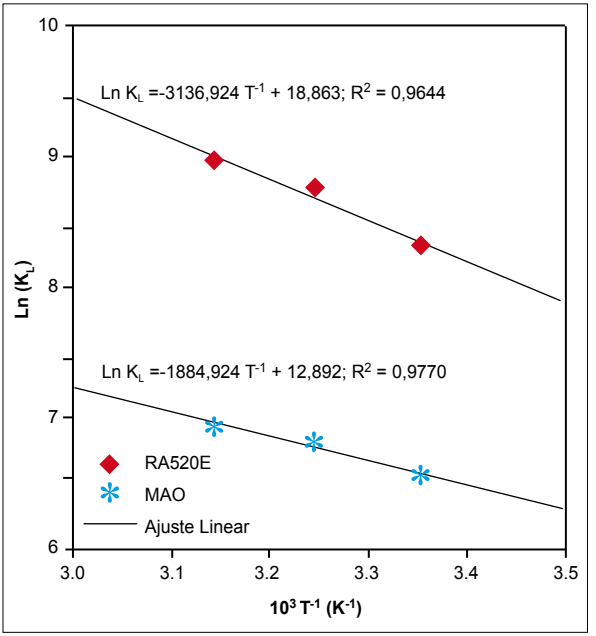
Fonte: Adaptado de Sousa Neto *et al*. (2011).

Duarte *et al*., (2019) investigaram a eficiência da remoção de nitrato em meio aquoso usando adsorção em nanoargila funcionalizada (MAO) e resina de troca aniônica comercial A520E (RAC), comumente usada nessa operação. Nos estudos termodinâmicos, os valores (ΔH) e (ΔS) para a adsorção de NO_3^- foram adquiridos a partir do gráfico de ln K_L *versus* 1/T, onde K_L é a constante de Langmuir (equação 4.26). Em seguida, aplica-se a Equação 4.28 para encontrar o valor da Energia Livre de Gibbs (ΔG°).

Assim, o emprego da Equação 4.29 adquirida da combinação das Equações 4.26 e 4.27, no ajuste linearizado dos dados apresentados na Figura 4.3, obtidos na modelagem dos dados de equilíbrio com a modelagem de isoterma de Langmuir, tomando-se os valores de K_L em $L.mol^{-1}$, fornecem as propriedades termodinâmicas mostradas na Tabela 4.2.

$$ln(K_L) = \frac{H^o}{RT} + \frac{S^o}{R} \tag{4.29}$$

Figura 4.3 – Parâmetros de Langmuir em função da temperatura termodinâmica na adsorção de nitrato nos adsorventes nanoargila funcionalizada (MAO) e resina de troca aniônica comercial A520E (RAC)



Fonte: adaptado de Duarte (2019).

Tabela 4.2 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Sólido	T (°C)	T^{-1} (K^{-1})	k' (L/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
MAO	25	298	701,22	-16,24	15,67	107,18
	35	308	907,06	-17,45		
	45	318	1042,22	-18,38		
RA520E	25	298	4047,36	-20,59	26,08	156,82
	35	308	6349,42	-22,43		
	45	318	7823,16	-23,71		

Fonte: adaptado de Duarte (2019).

A energia livre de Gibbs de adsorção de NO_3^- (Tabela 4.2) foi de -16,24kJ/mol a 25°C; -17,45kJ/mol a 35°C; -18,38kJ/mol a 45°C, para MAO; e -20,59kJ/mol a 25°C; -22,43kJ/mol a 35°C; -23,71kJ/mol a 45°C para RA520E. Em todas as temperaturas avaliadas, os valores de ΔG foram negativos, indicando que o processo de adsorção de nitrato é termodinamicamente viável e espontâneo. Verifica-se nesse estudo que a variação da energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura, indicando que o processo de adsorção é favorável em altas temperaturas.

O valor de ΔH (Tabela 4.2) para MAO e RA520E foram de 15,67kJ/mol e 26,08kJ/mol respectivamente, sendo menor do que 40kJ/mol, indicando que o processo de adsorção é de natureza física, com ligações fracas de van der Waals entre os íons NO_3^- da argila e da resina (ARAÚJO *et al*., 2019). Quando os valores de ΔH são positivos, o processo é dito endotérmico, enquanto valores negativos caracterizam um processo exotérmico (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011). Os valores positivos de ΔS (Tabela 4.2) refletem a afinidade desses adsorventes em relação ao nitrato (BHARDWAJ *et al*, 2012). Os valores entropia foram de 107,18kJ/mol e 156,82kJ/mol. Os valores positivos de ΔS indicam que a desordem na interface sólido-líquido aumenta durante o processo de adsorção (POHNDORF *et al*. 2015).

Equação de Arrhenius aplicada à adsorção

O químico sueco Arrhenius observou que o aumento da velocidade das reações químicas a partir do aumento da temperatura da reação pode usualmente ser expresso pela Equação 4.30:

$$k_n = k_o.e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{4.30}$$

Onde

k_n: constante de velocidade da reação de ordem *n*;
E_a: energia de ativação, expressa em $J.mol^{-1}$;
R: constante dos gases ($8{,}314 Jmol^{-1}.K^{-1}$);
T: temperatura absoluta em Kelvin;
k_o: um fator pré-exponencial independente da temperatura.

Um grande número de reações e transformações, tanto químicas como não químicas, pode ser descrito pela equação de Arrhenius. A equação de Arrhenius é útil porque expressa a relação quantitativa entre a temperatura, a energia de ativação e a constante de velocidade. Uma de suas principais aplicações é a determinação da energia de ativação de uma reação, partindo-se de dados cinéticos experimentais a diferentes temperaturas. A melhor maneira de efetuarmos essa determinação é graficamente. Se aplicarmos logaritmos naturais em ambos os membros de equação de Arrhenius, obtemos (Equação 4.31):

$$ln\ (k_n) = ln(k_o) - \frac{E_a}{RT} \tag{4.31}$$

Quando aplicado ao estudo de adsorção, o valor de k_n é obtido a partir dos estudos cinéticos de adsorção de primeira ou de segunda ordem descritos no Capítulo 3.

Em processos de adsorção, a temperatura sobre o sistema afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobili-

dade das espécies do adsorvato, além de provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula deste (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004). Segundo Khattri e Singh (1999), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Dessa forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para determinado adsorvato (ATKINS, 1999).

Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (ATKINS, 1999).

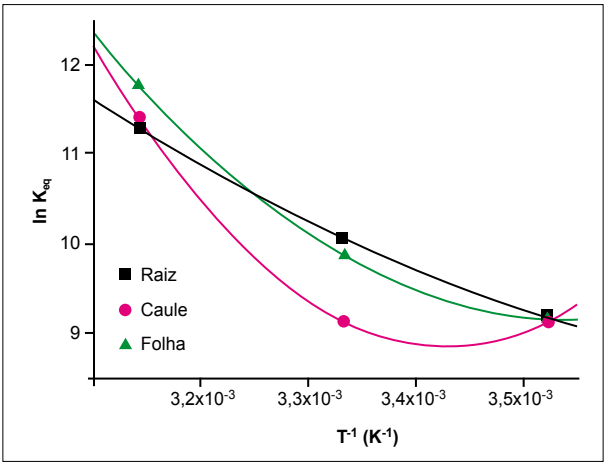
A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura. Essa dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (MCQUARRIE; SIMON, 1997). Por meio do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção.

As diferentes partes da *Eichornia crassipes* (raiz, caule e folha), foram empregadas como bioadsorventes para remoção do corante têxtil turquesa remazol, em meio aquoso. As isotermas de adsorção foram obtidas em diferentes temperaturas, o que permitiu aos autores investigarem os parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo. Dos modelos isotérmicos investigados (Freundlich, Langmuir, Sips e multicamadas), o modelo proposto por Sips foi o que mais se adequou, nos estudos de simulação, aos dados experimentais (HOLANDA, 2010).

Na Figura 4.3, está ilustrado o gráfico de van´t Hoff para as biomassas do aguapé. Como pode ser observado, à exceção da raiz, as demais biomassas não apresentaram comportamento linear. Por esse motivo, os autores não puderam empregar a Equação 4.4 para todos os casos. As constantes de equilíbrio de adsorção foram estimadas pelo emprego da equação 4.20, sendo o valor empregado de K_{eq} a média para cada isoterma (CESTARI *et al*., 2009).

A razão $-\Delta H_{ads}/R$ foi determinada a partir da derivação (Equação 4.3) de cada função de regressão individual. Desse modo, a partir dos valores da entalpia, as entropias de adsorção e as respectivas variações na energia de Gibbs foram determinadas (Equação 4.2 e 4.5). Os resultados calculados pelos autores estão sumarizados na Tabela 4.3.

Figura 4.4 – Gráfico de van´t Hoff e regressão polinomial para biossorção do corante turquesa remazol, nas temperaturas de 10, 25 e 40 ºC e em pH 2, para as biomassas do aguapé



Fonte: Holanda (2010).

Tabela 4.3 – Parâmetros termodinâmicos em relação à biossorção do turquesa remazol por biomassa de aguapé

Biomassa do Aguapé	Corante turquesa remazol				
	T (K)	$K_{eq}\ 10^4$	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}	ΔG_{ads}
Raiz	283	1,61	37,44	212,83	22,79
	298	4,69	67,27	315,16	26,65
	313	25,20	97,11	413,66	32,36
Caule	283	1,45	25,34	-9,88	22,54
	298	2,05	59,51	282,24	24,60
	313	16,50	144,36	561,10	31,26
Folha	283	1,52	20,57	152,74	22,66
	298	4,02	74,47	338,04	26,26
	313	32,00	128,36	515,48	32,98

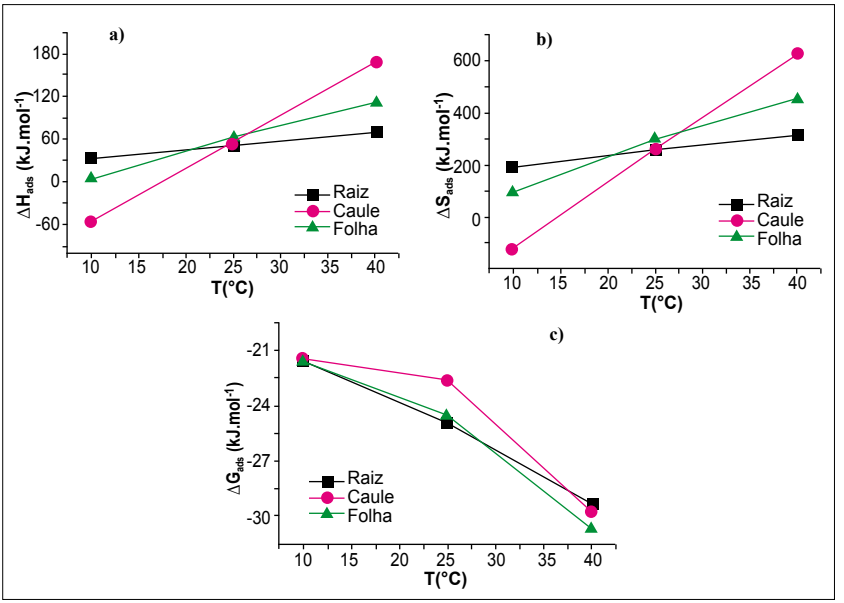
(*continuação Tabela 4.3*)

Biomassa do Aguapé	T (K)	Corante turquesa remazol K_{eq}. 10^4	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}	ΔG_{ads}

Fonte: Holanda (2010).

A influência da temperatura nos parâmetros termodinâmicos pode ser melhor constatada por meio de gráficos, como os apresentados a seguir:

Figura 4.5 – Efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da biossorção do corante turquesa remazol. (a) Entalpia, (b) Entropia e (c) Energia livre de adsorção



Fonte: Holanda (2010).

A contribuição da entalpia relaciona-se com as interações (físicas e químicas) do sistema, sejam elas adsorvente/solvente, adsorvato/solvente, adsorvente/adsorvato. Portanto, as atrações eletrostáticas, interações de natureza π, água de coordenação, pontes de hidrogênio e reações de troca iônica entre as moléculas do corante e estrutura dos adsorventes, são aqui consideradas.

Os valores estimados para as entropias mostram uma dependência direta com a temperatura. A entropia de adsorção evidencia as mudanças na organização estrutural e energética do sistema. O aumento no valor desse parâmetro geralmente é atribuído ao fato de as moléculas do solvente, as quais envolviam sítios ativos e adsorvato, ficarem mais livres no meio.

Os valores das energias de Gibbs indicam que, para todos os casos, o fenômeno foi espontâneo, portanto, exergônico. Como os processos adsortivos foram de natureza endotérmica, a força motriz da espontaneidade foi, portanto, a contribuição entrópica.

Erros na estimativa de parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção fornecem informações minuciosas sobre a natureza do processo. Para compreender a aplicação de diferentes temperaturas e determinar se o processo de adsorção é espontâneo ou não, parâmetros termodinâmicos como a mudança de energia livre de Gibbs (ΔG°), mudança de entalpia (ΔH°) e a mudança de entropia (ΔS°) são extensamente empregados (ÖZSIN *et al*., 2019).

É possível calcular as mudanças (ΔG°), (ΔH°) e (ΔS°), nas quais, por sua vez, são estimadas as mudanças na constante de equilíbrio em diferentes temperaturas, segundo a Equação 4.32, de van't Hoff (LIMA *et al*., 2019).

$$lnK = -\frac{\Delta H^{o}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{o}_{ads}}{R} \tag{4.32}$$

O gráfico linear de ln K *vs* 1/T define ΔHº e ΔSº. Mediante a equação da reta, o coeficiente angular e o coeficiente linear são, respectivamente, ΔHº/R e ΔSº/R (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007).

As equações de isoterma de Langmuir e Freundlich têm sido bastante utilizadas para efetuar cálculos dos parâmetros termodinâmicos, especialmente na determinação da variação da energia livre, ΔG° (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016). Dados isotérmicos são co-

mumente ajustados usando um modelo de equação linear. Assim obtém-se a constante de equilíbrio a uma determinada temperatura (LIMA *et al*., 2019; ĆURKOVIĆ *et al*., 2019; HONG *et al*., 2009; SAUCIER *et al*., 2017).

As constantes de equilíbrio, calculadas das equações de isotermas, são dimensionais e idealmente devem ser calculadas na unidade de L. mol^{-1}, no entanto, usualmente são obtidos em diferentes unidades (por exemplo, $L.mg^{-1}$, $L.g^{-1}$, $L.mmol^{-1}$) para serem aplicadas na equação de van't Hoff (SILVA, 2018). Diante disso, sérios erros reportados na literatura estão associados à determinação de ΔG°, principalmente utilizando a constante de equilíbrio K_L da isoterma de Langmuir, na equação $\Delta G° = -RT \ln K^{\circ}_{e}$. Esses erros estão relacionados ao fato de o uso de K_L, para a determinação do ΔG°, ser expresso em unidades de concentração.

Em um sentido estritamente teórico, esse método de cálculo é incorreto, uma vez que o K na isoterma de Langmuir não é adimensional. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a constante de equilíbrio padrão (K) para o cálculo de ΔG° deve ser um parâmetro adimensional. No entanto, inúmeros trabalhos científicos na literatura não levam em consideração a dimensionalidade das constantes adquiridas por meio dos modelos de isotermas, ocasionando identificação errônea do valor da constante de equilíbrio termodinâmica (ZHOU; ZHOU, 2014; CASTELLINI *et al*., 2005; GONG *et al*., 2008; ZHOU *et al*., 2011). Portanto, aspectos associados à dimensionalidade de K necessitam ser examinados, pois tanto o sinal quanto a magnitude dos parâmetros termodinâmicos (ΔG°, ΔH° e ΔS°) podem manifestar conclusões inconstantes em relação aos reais (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

Assim, o cálculo é feito a partir da conversão das unidades do melhor modelo de isoterma ajustado, expressos inicialmente, por exemplo, em $L.mg^{-1}$ para $L.mol^{-1}$ (LIU, 2009; ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016). Isso ocorre pela multiplicação do valor de K_e ($L.mg^{-1}$) por 1000, convertendo-o em $L.g^{-1}$ e, em seguida, gerando a multiplicação desse resultado pelo peso molecular do adsorvato ($g.mol^{-1}$) multiplicado pela concentração padrão unitária do adsorvato ($1mol.L^{-1}$) e efetuando a divisão pelo coeficiente de atividade (adimensional)

(LEVINE, 2009; CHANG; THOMAN, 2014; TRAN; HOSSEINI-BANDEGHARAEI; CHAO, 2017).

Levando em consideração que todas as concentrações de adsorvente, adsorvato e adsorvente-adsorvato são também expressas em mol. L^{-1}, a constante de equilíbrio será adimensional (LEVINE, 2009; CHANG; THOMAN, 2014).

Alguns trabalhos utilizam expressões que também são abordadas para o cálculo da constante de equilíbrio (equações 4.32 – 4.33), sendo as mais usuais, segundo Lima *et al*. (2019), as seguintes:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}\frac{m}{V} \tag{4.33}$$

$$K_c = \frac{C_s}{C_e} = \frac{C_o - C_e}{C_e} \tag{4.34}$$

Nessas equações, K_d (constante de distribuição em $L.g^{-1}$) ou K_c (constante de equilíbrio adimensional) são aplicadas em sua forma adimensional, no entanto, não direcionam a um valor exato da constante de equilíbrio. Esses coeficientes de K_c e K_d não representam uma constante de equilíbrio, como mencionado na literatura (TRAN; HOSSEINI-BANDEGHARAEI; CHAO, 2017; TRAN; YOU; CHAO, 2016). Assim, deve-se ter em mente que essa estratégia é incorreta e não segue os princípios de equilíbrio químicos. Essa é apenas uma estratégia de deixar K sem dimensão, desconsiderando se a constante de equilíbrio obtida possui significado físico (LIMA *et al*., 2019).

Maneira correta para calcular parâmetros termodinâmicos

De acordo com a unidade de medida da constante da isoterma aplicada, serão apontados alguns fatores de correção, que poderão ser empregados para tornar a unidade da constante K_e adimensional (Tabela 4.4), e assim calcular os parâmetros termodinâmicos de forma correta. Como esse tipo de erro é comum, então vamos discutir esse problema, para alertar aos leitores para que evitem erros semelhantes.

O uso dos seguintes fatores de correção (Tabela 4.4) leva em conta que o processo de adsorção se realiza em solução. O fator de 55,5mol/L é adquirido por meio da divisão de 1000g/L de H_2O pelo seu peso molar (18g/mol). Em outra situação, propõe-se que o peso molecular do adsorvente (*M**) seja aplicado (SILVA, 2018). No entanto, nesses exemplos, o tipo de adsorvente aplicado, como também a carga (se adsorventes de carga fraca, neutros ou carregados) precisam ser investigados, para que o cálculo de $\Delta G°$ e sucessivamente a estimativa de $\Delta H°$ e $\Delta S°$ não demonstrem erros.

A equação de Langmuir será usada como exemplo, dada a sua larga aplicação para resumir dados de adsorção e estimar as constantes de equilíbrio de adsorção. Assim, as seguintes abordagens foram propostas para tornar a unidade da constante termodinâmica (*Ke*) adimensional (Tabela 4.4). O parâmetro K_L nessa equação é geralmente referido como o coeficiente de adsorção ou a constante de equilíbrio de adsorção. Além disso, os valores de K_L em temperaturas iguais foram usados para estimar as mudanças de energia livre padrão $\Delta G°$. Para melhor entendimento, nós examinaremos quatro exemplos teóricos (refletindo casos práticos) envolvendo o cálculo incorreto e correto de ΔG^o (Tabela 4.5).

Tabela 4.4 – Fatores de correção das unidades de medida da constante de Langmuir

Unidade de medida (K_L)	Fator de correção	Referência
$dm^3.mol^{-1}$	$K° = K \times 55,5$	(Zhou; Zhou, 2014)
$L.mmol^{1}$	$K° = K \times 10^{-3} \times 55,5$	(Zhou; Zhou, 2014)
$L.g^{1}$	$K° = K \times M_* \times 55,5$	(Zhou; Zhou, 2014)
$L.mg^{1}$	$K° = K \times M_* \times 10^{-3} \times 55,5$	(Zhou; Zhou, 2014)

Fonte: adaptado de Silva (2018).

Tabela 4.5 – Valores teóricos calculados para $\Delta G°$, considerando a dimensionalidade da constante K_L.

					DIMENSIONAL		ADIMENSIONAL	
Adsorvato	T (C°)	T (K)	Constante (K_L)	Unidade	Fórmula	ΔG^o (J.mol^{-1})	Fórmula	ΔG^o (J.mol^{-1})
A	25	298,15	3,236 x 10^6	dm^3.mol^{-1}	$\Delta G^o = -RT \ln K^\circ$	-37157	$K° = K$ x 55,5	-47113
B	25	298,15	16,8	L.mmol ^{1}		-6994	$K° = K$ x 10^3 x 55,5	-34073
C	25	298,15	33,45	L.g^1		-8701	$K° = K$ x M_* x 55,5	-33182
D	25	298,15	35,85	L.mg^1		-8873	$K° = K$ x M_* x 10^3 x 55,5	-54353

Fonte: elaborada pelos autores.

Nota: M* é a massa molar do soluto (g.mol^{-1}), sendo as massas fictícias, M_C = 350,63; M_D = 1,675, correspondente aos itens C e D, respectivamente.

Para exemplificar o que já foi discutido anteriormente, na Tabela 4.4, são listados valores teóricos fictícios de K_L a partir do melhor ajuste de isoterma de Langmuir. Considerando os valores de K_L dimensional e adimensional, percebe-se uma inconstância nos valores de ΔG°, calculados da equação $\Delta G° = -RTlnK^{\circ}$, visto que ambos diferem bastante entre si. Porém, sabe-se que, para cálculo de ΔG°, utilizando o parâmetro K, este deve ser adimensional segundo a IUPAC. Assim, cálculos que não levam em consideração a análise adimensional não representam corretamente a constante ΔG°. Um exemplo é o caso dimensional do adsorvato (A) em $dm^3\ mol^{-1}$, na Tabela 4.5, calculado da seguinte maneira:

$$\Delta G° = -RTlnK° = -(8{,}314\ j\ mol^{-1}K^{-1}) \times (298{,}15\ K) \times \ln(3{,}236 \times 10^6\ dm^3 mol^{-1}) = -37157\ (j\ mol^{-1})$$

Fazendo uma análise do exemplo acima, pode-se verificar que esse resultado não está compatível com as determinações descritas pela IUPAC, que impõe que a constante K seja adimensional, ao passo que as unidades para ΔG°, R e T devem ser $J.mol^{-1}$, $J.mol^{-1}\ K^{-1}$ e K, respectivamente. No exemplo K_L, estava descrito em $dm^3.mol^{-1}$, portanto, o exemplo acima não deve ser usado para indicar o valor de ΔG°. Ainda segundo Zhou e Zhou (2014), um parâmetro que possui dimensão não pode ser calculado logaritmicamente, caso seja feito, esse parâmetro não tem coerência. Assim, o cálculo correto de ΔG° para o adsorvato (A) adimensional leva em consideração a conversão correta das unidades, que pode ser feita utilizando o fator de correção (Tabela 4.4) correspondente para a unidade $dm^3.mol^{-1}$, tal como segue:

$$\Delta G° = -RTlnK° = -(8{,}314\ j\ mol^{-1}K^{-1}) \times (298{,}15\ K) \times \ln(55{,}5 \times K) = -(8{,}314\ j\ mol^{-1}K^{-1}) \times (298{,}15\ K) \times \ln(55{,}5 \times (3{,}236 \times 10^6\ dm^3 mol^{-1})) = -47113\ (j\ mol^{-1})$$

Nesse cálculo levou-se em consideração a unidade adimensional na conversão, sendo K° obtido pela equação $K° = 55{,}5\ K$, obtendo-se o valor em $J.mol^{-1}$, conforme preconiza a IUPAC, o qual é o valor correto para esse parâmetro.

O cálculo envolvendo o adsorvato (B) dimensional ($L.mmol^{-1}$), Tabela 4.5, segue o mesmo princípio descrito para o adsorvato (A). Assim, obtemos o valor correto levando em consideração ao ajuste adimensional substituindo o valor de K° calculado adimensionalmente, conforme a equação $K° = K \times M_* \times 55,5$.

Portanto, para estipular valor correto de ΔG^o, utiliza-se o cálculo:

$$\Delta G° = -RTlnK° = -(8,314\ j\ mol^{-1}K^{-1}) \times (298,15\ K) \times \ln(K \times 10^3 \times 55,5) = -(8,314\ j\ mol^{-1}K^{-1}) \times (288\ K) \times \ln(16,8\ L\ mmol\text{-}1 \times 10^3 \times 55,5) = -34073\ (j\ mol^{-1})$$

No caso do adsorvato (C), a dimensão de K_L é $L.g^{-1}$. Como já descrito anteriormente, o cálculo abaixo está incorreto:

$$\Delta G° = -RTlnK° = -(8,314\ j\ mol^{-1}K^{-1}) \times (298,15\ K) \times \ln(33,45\ L\ g^{-1}) = -8701\ (j\ mol^{-1})$$

Portanto, deve ser corrigido na seguinte forma:

$$\Delta G° = -RTlnK° = -(8,314\ j\ mol^{-1}K^{-1}) \times (288\ K) \times \ln(K \times M_* \times 55,5) = -(8,314\ j\ mol^{-1}K^{-1}) \times (298,15\ K) \times \ln(33,45 \times 350,63 \times 55,5) = -33182\ (j\ mol^{-1})$$

Nesse cálculo, considera-se a multiplicação pela variável (55,5) ao valor de K_L, bem como a multiplicação desse valor pela massa molar do adsorvato (M_*).

O mesmo princípio é aplicado para o cálculo do adsorvato (D) adimensional, descrito na Tabela 4.4, conforme demonstrado abaixo:

$$\Delta G° = -RTlnK$$
$$= -(8,314\ j\ mol^{-1}K^{-1}) \times (298,15\ K) \times \ln(K \times M_* \times 10^3 \times 55,5)$$
$$= -(8,314\ j\ mol^{-1}K^{-1}) \times (298,15\ K)$$
$$\times \ln(35,85 \times 1,675 \times 10^3 \times 55,5) = -37230\ (j\ mol^{-1})$$

O cálculo da constante de equilíbrio termodinâmica, em sistema aquosos, pode ser realizado empregando a equação modificada de

Langmuir. Para ver a dedução completa da equação, consultar a referência Zhou e Zhou (2014). Segundo os autores, usando a equação modificada de Langmuir (Equação 4.34), a constante de Langmuir (K) torna-se adimensional.

$$\theta = \frac{K\frac{C_e}{C}}{1 + K\frac{C_e}{C}} \tag{4.35}$$

Sendo θ a fração da superfície coberta no equilíbrio; C° e C_e, respectivamente, as concentrações molares da solução de referência padrão (1mol.L^{-1}) e a concentração molar do adsorvato na solução em equilíbrio (mol.L^{-1}).

Referências

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *Journal of Molecular Liquids*, v. 218, p. 174-185, 2016.

ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. *Scientia plena*, v. 5, n. 12, 2009. Disponível em: http://www.scientiaplena.org.br/sp/article/viewFile/680/350. Acesso em: 2 ago. 2019.

ASNIN, L. D.; FEDOROV, A. A.; CHEKRYSHKIN, Yu S. Thermodynamic quantities of adsorption described by Freundlich isotherm. *Russian Chemical Bulletin*, v. 49, n. 1, p. 178-180, 2000.

ATKINS, P. W. *Físico-química*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1999.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Residual biomass for removal of uranyl íons. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010.

BHARDWAJ, D. *et al*. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. *Journal of Hazardous Materials,* v. 227, p. 292-300, 2012.

CASTELLINI, E. *et al*. Thermodynamic aspects of the adsorption of hexametaphosphate on kaolinite. *Journal of colloid and interface science*, v. 292, n. 2, p. 322-329, 2005.

CESTARI, A. R. *et al*. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, n. 1, p. 307-316, 2009.

CHANG, R. *General Chemistry*: The Essential Concepts, 6. ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

CHANG, R.; THOMAN JÚNIOR, J. W. *Physical Chemistry for the Chemical Sciences*, University Science Books, Canada, 2014.

ĆURKOVIĆ, L. *et al*.Adsorption of enrofloxacin onto natural zeolite: Kinetics, thermodynamics, isotherms and error analysis. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT***)**, v. 25, n. 6, p. 565-571, 2019.

DĄBROWSKI, A. Adsorption-from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Química nova*, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DUARTE, I. J. M. *et al.* Avaliação do uso de argilas montmorilonitas modificadas na adsorção de nitrato em meio aquoso. *Eng. sanit. ambient*, v. 24, n. 1, p. 21-31, 2019.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemitry*, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1906.

FREUNDLICH, H. *Colloid & capillary chemistry*. London: Methuen & co. ltd, 1926.

GONG, R. *et al*. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile. *Desalination*, v. 230, n. 1-3, p. 220-228, 2008.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, n. 1-2, p. 401-411, 2007.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chemical Engineering Journal*, v. 133, n. 1, p. 195-203, 2007.

HOLANDA, C. A. *Aguapé (eichornia crassipes) como bioadsorvente do corante turquesa remazol.* 2010. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

HONG, S. *et al*. Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. *Journal of hazardous materials*, v. 167, n. 1-3, p. 630-633, 2009.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita–influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química nova*, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption science & technology*, v. 17, n. 4, p. 269-282, 1999.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. 6. ed. New York: Mc Graw Hill, 2009.

LIMA, E. C. *et al.* A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. J*ournal of Molecular Liquids*, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIU, Yu. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, n. 7, p. 1981-1985, 2009.

MCBAIN, J. W. *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*. Londres: George Routledge and Sons, 1932.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. *Physical Chemistry*: a molecular approach. Califórnia: University Science Book, 1997.

ÖZSIN, G. *et al*. Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, v. 9, n. 3, p. 56, 2019.

POHNDORF, R. S. *et al.* Cinética e termodinâmica da adsorção de carotenóides e clorofilas no branqueamento de óleo de farelo de arroz. *Blucher Chemical Engineering Proceedings,* v. 2, n. 1, p. 948-957, 2015.

RAMESH, A.; LEE, D. J.; WONG, J. W. C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 291, n. 2, p. 588-592, 2005.

RIBEIRO, D. *Remoção de carga orgânica por coagulação/floculação e adsorção com carvão ativado em efluente industrial de empresa metalmecânica produtora de ar condicionados*. 2019. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

SAUCIER, C. *et al.* Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 6, p. 5918-5932, 2017.

SILVA, F. N. *Investigação da Seletividade e da Termodinâmica de Adsorção de Cr(VI) de Águas Residuárias por Nanoadsorventes Magnéticos do Tipo* $CoFe_2O_4$*@*γ-Fe_2O^3**.** Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Universidade de Brasília, Planaltina, 2018.

SOUSA NETO, V. O. *et al*. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: iso-

therms, kinetics, and thermodynamic studies. *BioResources*, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica*. São Paulo: Ed. Da Universidade de São Paulo, 1998.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: *A comparison study. Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 3, p. 2671-2682, 2016.

TRAN, H. *et al*. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research,* v. 120, p. 88-116, 2017.

ZHOU, X. *et al*. Adsorption thermodynamics of toxin (65 kDa) and protoxin (130 kDa) from Bacillus thuringiensis by several minerals. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 9, n. 1, 2011.

ZHOU, X.; ZHOU, X. The Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation. *Chemical Engineering Communications,* v. 201, n. 11, p. 1459-1467, 2014.

ZUBIETA, C. E. *et al*. Reactive dyes remotion by porous TiO_2-chitosan materials. *Journal of Hazardous materials,* v. 152, n. 2, p. 765-777, 2008.

Capítulo 5

PRINCIPAIS ERROS DE AJUSTE AOS MODELOS TEÓRICOS

Antonia Mayza de Morais França
Breno Aragão dos Santos
Carla Bastos Vidal
Iara Jennifer Moura Duarte
Ronaldo Ferreira do Nascimento

O uso indevido da técnica de linearização de equações de isotermas é provavelmente o erro mais comum na análise de dados de estudos de adsorção. O método de linearização foi (e continua sendo) amplamente utilizado há algumas décadas, desde quando computadores e *softwares* estatísticos eram poucos disponíveis (BERGMANN; MACHADO, 2015). Atualmente, a utilização de recursos de linearização de equações de isotermas para análise de dados experimentais continua em pleno uso, devido à facilidade para obtenção de parâmetros dos modelos estudados (BOLSTER; HORNBERGER, 2008). Outro motivo para o emprego de equações lineares é a possibilidade de realizar menor número de pontos experimentais para definir uma linha reta (sendo este o maior problema de usar equações não lineares, as quais requerem maior número de pontos experimentais para definir uma curva) ou, alternativamente, desconsiderar alguns pontos para aumentar os valores de R^2. O principal problema é que alguns pontos são

descartados, sem qualquer análise estatística prévia, visando apenas à obtenção de valores de R^2 mais satisfatórios, não levando em consideração, também, os valores dos parâmetros inerentes dos modelos de equilíbrio e cinética de adsorção (BERGMANN; MACHADO, 2015; TRAN *et al*., 2017).

Ajustes nos modelos de isotermas de adsorção

Vários modelos de isotermas não lineares foram propostos para descrever a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido na superfície sólida e a quantidade em solução remanescente, dentre os quais podem ser citados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Toth, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, entre outros. Durante o processo de regressão linear dos dados experimentais, podem ocorrer erros, principalmente devido à linearização de equações que originalmente não são lineares. Isso ocorre porque as suposições implícitas dos modelos de isotermas não lineares indicam que as variáveis dependentes, por exemplo, q_e, não dependem linearmente da variável independente, por exemplo, C_e. No entanto, a regressão linear e o uso exclusivo do coeficiente de determinação (R^2) continuam sendo o método mais utilizado para a determinação de isotermas de melhor ajuste em experimentos de adsorção (SHIKUKU; KOWENJE; KENGARA, 2018).

No campo da pesquisa em adsorção, alguns erros na análise de modelagem de dados aparecem constantemente. Em vista disso, vários autores abordam a importância da interpretação correta dos dados experimentais (BOLSTER; HORNBERGER, 2008; EL-KHAIARY; MALASH, 2011; SUBRAMANYAM; DAS, 2014; TRAN *et al*., 2017). Considerando a aplicação dos modelos de isotermas, sabe-se que, apesar de as equações linearizadas e não linearizadas serem matematicamente equivalentes, existem várias limitações e erros embutidos na utilização de equações linearizadas (BOLSTER; HORNBERGER, 2008).

Uma limitação clara de modelos lineares é que a transformação dos dados experimentais para a linearização pode resultar em modificações das funções de erros, introdução de erros na variável independente

e alteração no peso colocado em cada ponto experimental, gerando diferenças nos valores dos parâmetros calculados entre os modelos lineares e não lineares (BOLSTER; HORNBERGER, 2008; TRAN *et al*., 2017). As diferenças apresentadas entre os parâmetros obtidos por modelos lineares e não lineares podem ser atribuídas a erros decorrentes da computação dos valores desses parâmetros (SUBRAMANYAM; DAS, 2014). Deve-se notar que, na manipulação dos parâmetros, as unidades paramétricas mudam, e essa mudança nem sempre é considerada por muitos autores (BERGMANN; MACHADO, 2015).

O método de regressão linear aproxima-se da dispersão de pontos em torno da linha, seguindo uma distribuição gaussiana e desvio padrão em cada valor de C_e. Na realidade, esse comportamento é impossível com modelos isotérmicos de equilíbrio. O método de regressão não linear evita esses tipos de erros, tornando essa técnica a mais adequada para estimar os parâmetros do modelo de isoterma estudado (NAGY *et al*., 2017).

A regressão não linear é um método mais geral que pode ser usado para estimar os parâmetros dos modelos, e pode ser aplicado mesmo se o modelo de isoterma não puder ser linearizado. Para a regressão linearizada, o principal problema é a etapa de linearização, uma vez que a modificação da equação original tende a violar as teorias subjacentes ao modelo. Portanto, a estimativa dos parâmetros resulta nos melhores parâmetros de ajuste para a forma linear do modelo, não necessariamente para a forma não linear original. A razão matemática para isso é que a regressão linear considera os desvios padrão (desse modo, as diferenças entre os valores medidos e calculados) igualmente em cada ponto. No entanto, devido à linearização, o desvio padrão unitário em pontos da forma linear não é válido para a forma não linear (NAGY *et al*., 2017).

A linearização de modelos de isotermas não lineares implica em alguns aspectos (BOLSTER; HORNBERGER, 2008; SOUSA NETO, 2012; TRAN *et al*., 2017):

- os modelos não lineares têm uma base teórica, e os parâmetros dos modelos fornecem conhecimento mais amplo sobre o fenômeno em estudo do que os modelos lineares;

- os modelos não lineares, geralmente, fornecem bom ajuste, com menos parâmetros do que os modelos lineares;
- se, por um lado, a transformação de um modelo não linear em um modelo linear facilita o processo de ajuste, por outro lado, implica em fazer suposições não realísticas sobre os erros (distribuição normal com variância constante); além disso, perde-se informação sobre os erros padrões dos parâmetros originais;
- além disso, existem modelos intrinsecamente não lineares, isto é, que não podem ser linearizados por transformação.

Linearização da equação de Langmuir

Sabendo que o modelo de Langmuir é amplamente utilizado em estudos de adsorção para descrever esse fenômeno, tal modelo será enfatizado no decorrer da discussão. Existem quatro diferentes versões linearizadas do modelo de Langmuir que podem ser usadas para obter os parâmetros diretamente do modelo, resolvendo as equações normais, isto é, por regressão linear (AHMED *et al*., 2014). No entanto, vale salientar que sua linearização gera discrepâncias nos valores dos parâmetros, uma vez que essa equação é originalmente não linear (BOLSTER; HORNBERGER, 2008). Aqui são sugeridas as formas para se alcançar as equações lineares a partir da equação não linear de Langmuir (Equações 5.1 a 5.12):

Equação linear Tipo I:

1º passo: inversão da equação não linear de Langmuir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1+K_L C_e}{q_{máx} K_L C_e} \tag{5.1}$$

2º passo: rearranjo da equação e cancelamento de constantes iguais presentes no numerador e denominador da fração:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e}\left(\frac{1}{q_{máx} K_L}\right) + \frac{1}{q_{máx}} \tag{5.2}$$

Equação linear Tipo II:

1º passo: multiplicação em ambos os lados da Equação (2) por C_e:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{máx} K_L C_e} + \frac{C_e}{q_{máx}} \tag{5.3}$$

2º passo: cancelamento de constantes presentes no numerador e denominador da fração:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx} K_L} + C_e \left(\frac{1}{q_{máx}} \right) \tag{5.4}$$

Equação linear Tipo III:

1º passo: rearranjar a equação não linear para isolar q_e:

$$q_e (1 + K_L C_e) = q_{máx} K_L C_e \tag{5.5}$$

$$q_e + q_e K_L C_e = q_{máx} K_L C_e \tag{5.6}$$

$$q_e = C_e (q_{máx} K_L - q_e K_L) \tag{5.7}$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L (q_{máx} - q_e) \tag{5.8}$$

$$q_{máx} - q_e = \frac{q_e}{C_e K_L} \tag{5.9}$$

$$q_e = q_{máx} - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e} \tag{5.10}$$

Equação linear Tipo IV:

1º passo: repetir a Equação (6) e isolar q_e/C_e:

$$q_e = C_e (q_{máx} K_L - q_e K_L) \tag{5.11}$$

$$\frac{q_e}{C_e} = q_{máx} K_L - q_e K_L \tag{5.12}$$

Na Tabela 5.1 a seguir, apresentam-se as quatro equações linearizadas de Langmuir seguidas das coordenadas horizontais (abscissas) e verticais (ordenadas) referentes à plotagem dos gráficos. O cálculo dos parâmetros pela aplicação de cada forma linearizada da equação de Langmuir é obtido utilizando-se os coeficientes angulares (CA) e coeficientes lineares (CL) (SANTOS, 2019).

Tabela 5.1 – Equações dos modelos lineares de Langmuir

Tipo	Equação	Plotagem	Parâmetros
I	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{máx} C_e} + \frac{1}{q_{máx}}$	$^1/_{q_e}$ *versus* $^1/_{C_e}$	$q_{máx} = 1/CL$ $K_L = CL/CA$
II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}} C_e + \frac{1}{q_{máx} K_L}$	C_e/q_e *versus* C_e	$q_{máx} = 1/CA$ $K_L = CA/CL$
III	$q_e = - \frac{q_e}{K_L C_e} + q_{máx}$	q_e *versus* q_e/C_e	$q_{máx} = CL$ $K_L = 1/-CA$
IV	$\frac{C_e}{q_e} = K_L q_e + K_L q_{máx}$	q_e/C_e *versus* q_e	$q_{máx} = -CL/CA$ $K_L = -CA$

Fonte: Santos (2019).

Além da divergência entre os valores das constantes obtidas com as equações lineares e não linear, essas diferentes versões lineares do modelo de Langmuir (Tabela 5.1), frequentemente, levam a diferenças entre valores dos parâmetros ajustados entre si (KUMAR; SIVANESAN, 2005; KUMAR; SIVANESAN, 2007; KUMAR, 2006; KUMAR; TAMILARASAN, 2013; AHMED *et al*., 2014; RAO; SAHU; JAYAKUMAR, 2017; HAMZAOUI; BESTANI; BENDERDOUCHE, 2018).

Estudando a variação dos parâmetros obtidos a partir de isotermas lineares e não linear na adsorção de sulfadimetoxina em argila do tipo caulinita, Shikuku, Kowenje e Kengara (2018) obtiveram diferentes valores de $q_{máx}$ e K_L entre os modelos lineares de Langmuir. Os valores de capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) variaram entre 0,693 e 4,117mg.g^{-1} e os valores da constante de Langmuir (K_L), entre 0,195 e 2,827L.g^{-1}. Os valores de $q_{máx}$ e K_L para o modelo não linear de Langmuir foram 4,590mg.g^{-1} e 0,171L.g^{-1}, respectivamente.

Efeitos da linearização da equação de Langmuir

Estudando a adsorção de Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} e Cu^{2+} na superfície de um compósito magnético de zeólita A, Santos (2019) comparou o ajuste de isotermas lineares e não linear de Langmuir aos dados empíricos de adsorção. Neste estudo, foi destacada a importância da utilização das isotermas não lineares na determinação de constantes provenientes das equações. Inicialmente, consideraram-se os dados experimentais de Santos (2019) descritos na Tabela 5.2, avaliando a adsorção de Pb^{2+}, especificamente.

Tabela 5.2 – Dados empíricos de adsorção de Pb^{2+} em compósito magnético de zeólita A

C_e (m.mol L^{-1})	q_e (m.mol.g^{-1})	$1/C_e$ (L.mmol^{-1})	$1/q_e$ (g.mmol^{-1})	C_e/q_e (g.L^{-1})	q_e/C_e (L.g^{-1})
0,0	0,0	–	–	–	–
0,03	0,08	12,2	35,1	0,347	2,88
0,06	0,16	6,32	16,2	0,390	2,56
0,17	0,32	3,14	5,92	0,529	1,89
0,26	0,47	2,14	3,81	0,562	1,78
0,45	0,53	1,88	2,19	0,857	1,17
0,88	0,64	1,55	1,15	1,35	0,740
1,19	0,71	1,40	0,837	1,67	0,598
1,34	0,73	1,36	0,744	1,83	0,547
1,95	0,81	1,23	0,512	2,40	0,416
2,12	0,85	1,18	0,472	2,49	0,401

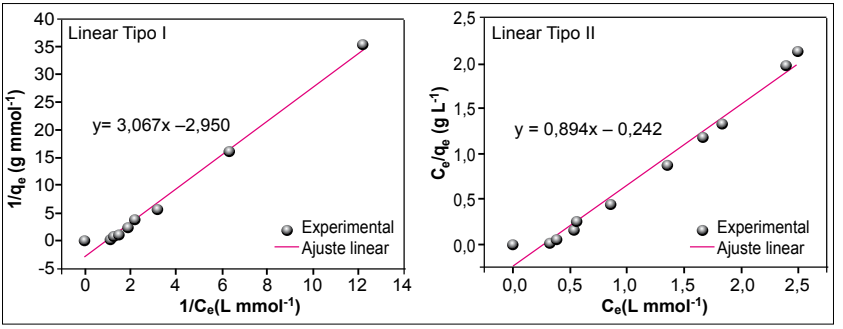
Fonte: elaborada pelos autores. Santos (2019).

Avaliando a obtenção dos novos pontos pela linearização dos dados, observa-se a clara alteração no peso de cada ponto, o que leva à obtenção de diferentes valores dos parâmetros, quando equações lineares e não lineares são comparadas (BOLSTER; HORNBERGER, 2008).

De acordo com a Tabela 5.2, observa-se, portanto, a discrepância dos valores dos parâmetros obtidos a partir dos modelos linear e não linear para a adsorção de Pb^{2+}. Verifica-se que o modelo linear Tipo 2 apresentou valor de $q_{máx}$ (1,119mmol.g^{-1}) mais próximo do valor desse mesmo parâmetro no modelo não linear (0,9283mmol.g^{-1}), entretanto, considerando ainda o modelo linear do Tipo 2, o valor de K_L obtido apresentou valor negativo. Não obstante, observa-se que o modelo não linear de Langmuir apresentou valores de coeficiente de determinação (R^2) mais próximos da unidade e menores valores de soma do quadrado dos erros (SSE), evidenciando melhor qualidade no ajuste e maior confiabilidade na representação dos dados experimentais.

Segundo Santos (2019), foram utilizados os módulos dos valores das constantes $q_{máx}$ e K_L obtidos pelos modelos linearizados para melhor compreensão dos resultados obtidos. Isso indica que valores negativos dos coeficientes angulares ou lineares foram obtidos (equações apresentadas na Figura 5.1) e são fisicamente incoerentes, não apresentando significados racionais. Os valores negativos correspondentes aos parâmetros estão apresentados na Tabela 5.3.

Figura 5.1 – Ajuste dos dados experimentais às formas linearizadas da equação de Langmuir incluindo o ponto (0,0). Condições: pH: 5,0; Temperatura: 25 ± 2 ºC; Massa do adsorvente: 50mg; Velocidade de agitação: 250rpm



Fonte: elaborada pelos autores. Santos (2019).

Os pontos (0,0) não foram considerados para as formas lineares dos Tipos 3 e 4 de Langmuir, uma vez que os coeficientes angulares das retas são negativos, apresentando perfis contrários aos das formas 1 e 2. Portanto, nesses casos, a presença do (0,0) seria abusiva uma vez que esse ponto se encontraria muito distante dos demais (*outline*).

Entre alguns aspectos observados nas limitações dos modelos linearizados de Langmuir, a utilização do ponto (0,0), que representa a etapa inicial do processo de adsorção, aumenta os valores de SSE e reduz o valor de R^2. Observando os resultados obtidos para o modelo não linear, constata-se que a ausência do ponto (0,0) não altera os valores de $q_{máx}$ e K_L quando comparado ao ajuste do modelo não linear aos dados experimentais utilizando o ponto (0,0) (Tabela 5.3). Entretanto, observa-se uma pequena redução no valor do coeficiente de determinação (R^2) na ausência do ponto (0,0).

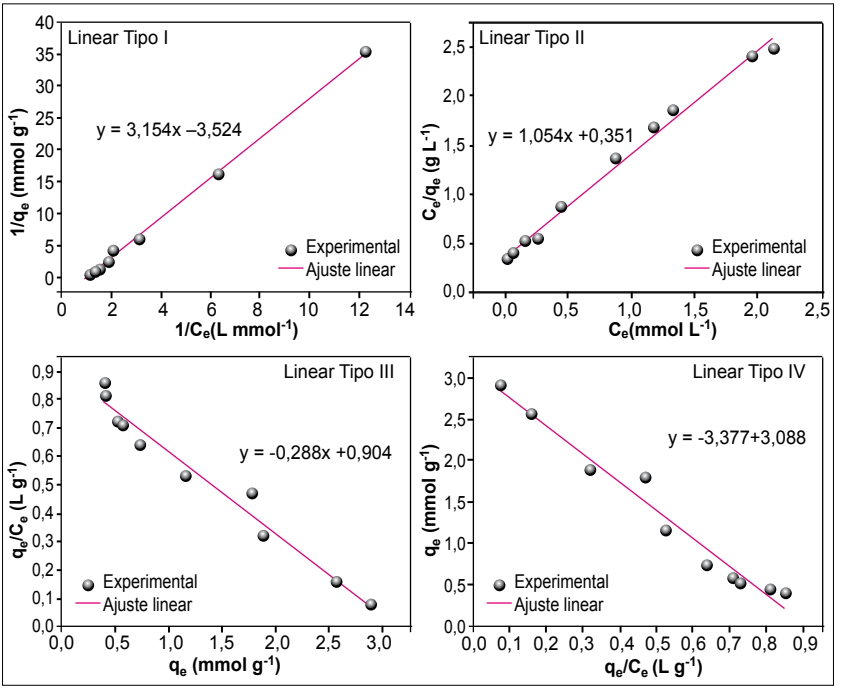
Tabela 5.3 – Comparação entre modelos lineares e não linear de Langmuir ajustados aos dados de isotermas de adsorção dos cátions metálicos estudados

Metal	Modelos	Parâmetros		R^2	SSE
		$q_{máx}$ (mmol.g^{-1})	K_L (L.mmol^{-1})		
		Inclusão do ponto (0,0)			
Pb^{2+}	Não Linear	0,922	3,237	0,9906	0,0077
	Linear Tipo I	-0,339	-0,962	0,9891	11,21
	Linear Tipo II	1,118	-3,694	0,9807	0,1059
	Linear Tipo III	–	–	–	–
	Linear Tipo IV	–	–	–	–
		Exclusão do ponto (0,0)			
Pb^{2+}	Não Linear	0,928	3,173	0,9888	0,0065
	Linear Tipo I	-0,282	-1,117	0,9991	0,813
	Linear Tipo II	0,948	2,999	0,9945	0,0297
	Linear Tipo III	0,904	-3,472	0,9707	0,017
	Linear Tipo IV	3,139	-0,288	0,9707	0,017

Fonte: adaptada de Santos (2019).

Fang *et al.* (2018) empregaram o ponto (0,0) no ajuste do modelo linear do Tipo II do modelo de Langmuir, no entanto, os autores não evidenciaram os dados obtidos após o ajuste, alegando apenas o elevado valor de R^2 (0,999). Alguns trabalhos não apresentam, em seus gráficos de formas linearizadas do modelo de Langmuir, a presença do ponto (0,0), além de não evidenciarem a comparação com a forma não linear (QIU *et al*., 2018; SHALABY *et al*., 2018).

Figura 5.2 – Ajuste dos dados experimentais às formas linearizadas da equação de Langmuir excluindo o ponto (0,0). Condições: pH: 5,0; Temperatura: 25 ± 2 ºC; Massa do adsorvente: 50mg; Velocidade de agitação: 250rpm



Fonte: elaborada pelos autores. Santos (2019).

Alguns trabalhos apresentam valores negativos das constantes $q_{máx}$ e K_L quando há a aplicação dos modelos linearizados de Langmuir, não representando nenhum fenômeno físico coerente e sendo, portanto, inaceitáveis (HUSSAIN *et al*., 2003; IGWE; ABIA, 2007; BİÇER;

GÖNEN, 2017). Shikuku *et al*., (2018) evidenciaram resultados em que valores negativos das constantes $q_{máx}$ e K_L são obtidos a partir do ajuste do modelo linearizado de Langmuir em estudos de adsorção de sulfacloropiridazina (SCP) e sulfadimetoxina (SDM) em argila bruta modificada com fase de ferro. Entretanto, valores positivos para esses parâmetros foram obtidos quando o modelo não linear de Langmuir foi ajustado aos dados experimentais, representando fenômenos físicos racionais de acordo com o que o modelo propõe. Estudando a adsorção de clomazone em faujasita X sintética (FAU-X) e em zeólita natural do Quênia (NZ-K), valores obtidos de $q_{máx}$ e K_L foram menores do que zero, após o ajuste do modelo linear Tipo I aos dados de adsorção em FAU-X, o que evidencia a inadequação do modelo linear para explicar o fenômeno de adsorção neste caso (SHIKUKU *et al*., 2015). Shyam *et al*. (2013) encontraram valores negativos para os parâmetros de Langmuir ($q_{máx}$ e K_L) estudando a adsorção de Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} e Pb^{2+}, utilizando cinzas volantes como adsorvente. Nesse trabalho, os autores não evidenciaram o tipo de modelo linear utilizado para o ajuste obtido, além de não apresentar os erros contidos nesse processo de linearização.

Portanto, durante a linearização, os erros nos cálculos dos parâmetros podem ser responsáveis pela variação nos valores de capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) e constante de Langmuir (K_L). Isso significa que a transformação do modelo não linear para linear altera implicitamente as funções de erro. Logo, a limitação desse tipo de linearização torna-a inapropriada para o referido uso (BOLSTER; HORNBERGER, 2008).

Dessa forma, comparando os dois métodos, a regressão não linear é o método mais viável para estimar os parâmetros do modelo de isoterma, uma vez que lida com as equações originais (NAGY *et al*., 2017).

Em resumo, os modelos lineares de Langmuir, quando plotados, apresentam características, como o agrupamento de pontos próximos à origem (Linear Tipo I), observados nas Figuras 1 e 2, além de serem sensíveis a variabilidades em baixos valores de q_e (altos valores de $1/q_e$). Por outro lado, esses modelos são superestimados, pois, na relação q_e *versus* q_e/C_e, por exemplo, as variáveis não são independentes e o modelo conduz a correlações espúrias, reversão de pesos relativos das va-

riáveis, além de diferentes distribuições de erro entre C_e e q_e e distorção nos valores (BOLSTER; HORNBERGER, 2008; TRAN *et al*., 2017).

Além do ajuste de modelos lineares a dados experimentais, vários trabalhos não apresentam os erros embutidos no ajuste dos modelos linear e não linear tal como SSE, baseando-se a escolha do modelo apenas no valor de R^2 (SHIKUKU *et al*., 2015).

O método de regressão não linear envolve a etapa de minimizar a distribuição de erro entre os dados experimentais e a isoterma prevista (*NEBAGHE et al*., 2016). No entanto, alguns trabalhos comparam os modelos lineares e não linear de Langmuir usando várias funções de erro para melhor predizer qual modelo representa adequadamente os dados experimentais de adsorção (KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008; FOO; HAMEED, 2010; NEBAGHE *et al*., 2016; AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; HAMZAOUI; BESTANI; BENDERDOUCHE, 2018; MALLAKPOUR; TABESH, 2019). Alguns estudos também sugerem a utilização do Chi quadrado como ferramenta na escolha do melhor modelo não linear, uma vez que valores de Chi quadrado próximos de zero indicam maior proximidade entre os valores experimentais e calculados pelo modelo (CHAKRABORTY *et al*., 2019).

Apesar das evidências sobre os erros embutidos na linearização de equações não lineares já abordadas nesta seção, um estudo realizado por Mallakpour e Tabesh (2019) sobre a comparação de formas lineares e não lineares dos modelos de isoterma e cinética na adsorção de azul de metileno em nanocompósitos de hidrogel a base de goma de tragacanto constatou que a forma linear Tipo II de Langmuir representou melhor os dados experimentais de adsorção quando comparado ao modelo não linear. Vale salientar que os resultados foram baseados na aplicação de várias funções estatísticas (R^2, SSE, X^2, RMSE, ARE, HYBRID e MPSD), em que menores valores de erros foram obtidos para o modelo linear Tipo II de Langmuir.

Interpretação dos modelos de difusão intrapartícula

Os modelos de difusão são amplamente utilizados para identificar as etapas de reação (Weber e Morris), bem como os mecanismos

de adsorção, predizendo a etapa limitante do processo de adsorção (TRAN *et al*., 2017), uma vez que modelos como os de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem não são capazes de descrever individualmente as etapas do processo de adsorção, já que os mesmos são modelos empíricos (VIEGAS *et al*., 2014).

De acordo com Mohseni-Bandpi *et al*. (2016), ao ajustar o modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais, espera-se o surgimento de uma reta. Contudo, os resultados devem ser interpretados de outra forma, pois os pontos obtidos formam, geralmente, vários segmentos lineares. Portanto, sugere-se que esses segmentos representem as etapas de difusão das espécies de adsorvato na partícula adsorvente, podendo ser divididas em três fases: (1) adsorção na superfície externa; (2) difusão intrapartícula e (3) adsorção nos sítios no interior da partícula em equilíbrio (EL-KHAIARY; MALASH, 2011; MOHSENI-BANDPI *et al*., 2016). Vários estudos propõem a interpretação correta do mecanismo intrapartícula a partir do ajuste desse modelo aos dados experimentais (EL-KHAIARY; MALASH, 2011; TRAN *et al*., 2017).

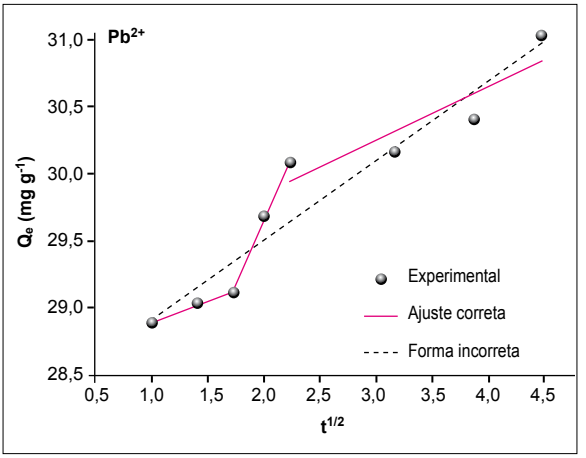
A discussão dos modelos cinéticos de difusão intrapartícula de Weber-Morris (WEBER-MORRIS, 1963) e Boyd (BOYD; ADAMSON; MYERS, 1947), baseada em multiestágios, foi adotada por ser a forma mais correta e aceita na literatura atual (EL-KHAIARY; MALASH, 2011; TRAN *et al*., 2017).

Retomando os dados abordados por Santos (2019), a aplicação e interpretação dos modelos de Weber-Morris foram utilizadas de forma correta, fundamentado na teoria de multiestágios. A Figura 5.3 abaixo apresenta o ajuste dos modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris aos dados de tempo de equilíbrio na adsorção de Pb^{2+}, evidenciando as formas correta e incorreta de ajuste dos modelos.

Dessa forma, observando a Figura 5.3, verifica-se que o plote qe *versus* t1/2 é expresso, em pelo menos, três estágios lineares, indicando que três etapas do processo de difusão ocorreram durante a adsorção dos cátions metálicos estudados. A primeira região linear representa a etapa de difusão dos cátions metálicos até a superfície externa do adsorvente, sendo uma etapa instantânea. Na segunda região, a adsorção é gradual, pois a difusão dentro da partícula é controlada por uma veloci-

dade limitante. A terceira região reflete a fase final de equilíbrio, na qual a difusão intrapartícula começa a diminuir por consequência da baixa concentração das espécies em solução (NASCIMENTO *et al*., 2014; KERA *et al*., 2017; LIAO; WANG, 2018). Observa-se também que o ajuste linear, desconsiderando os multiestágios, não apresenta valor satisfatório de R^2 e maiores valores de SSE (Tabela 5.4).

Figura 5.3 – Ajuste do modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris aos dados experimentais de adsorção. Condições: pH: 5,0; Temperatura: 25 ± 2 ºC, massa do adsorvente: 50mg, velocidade de agitação: 250rpm



Fonte: elaborada pelos autores. Santos (2019).

Tabela 5.4 – Parâmetros do modelo cinético linear de difusão intrapartícula de Weber-Morris para os cátions Pb^{2+}

Etapas	Parâmetros		Funções estatísticas	
	K_d ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)	C ($mg.g^{-1}$)	R^2	SSE
Multiestágios (forma correta)				
Primeira	0,331	28,5	0,974	0,000388
Segunda	1,91	25,8	0,993	0,00164
Terceira	0,400	29,0	0,677	0,122
Monoestágio (forma incorreta)				
–	0,590	28,3	0,902	0,338

Fonte: adaptada de Santos (2019).

Alguns trabalhos abordam corretamente a interpretação do modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (ABDEL-GHANI; RAWASH; EL-CHAGHABY, 2016; ZHAO *et al*., 2016), já outros não evidenciam a utilização de multiestágios para explicar o processo de difusão intrapartícula (APIRATIKUL; PAVASANT, 2008; VISA, 2016) ou interpretam de maneira errônea esse processo (KUMAR; RAMAMURTHI; SIVANESAN, 2005; ACHARYA *et al*., 2009; HUBICKI; WO, 2009; RAMACHANDRAN; VAIRAMUTHU; PONNUSAMY, 2011; SIMONIN *et al*., 2016).

Uso incorreto do coeficiente de determinação (R^2)

Um hábito frequente nos estudos de adsorção é ajustar diversos modelos teóricos aos dados experimentais e, por meio da comparação de alguns parâmetros obtidos desse ajuste, determinar o modelo mais representativo dos dados. A ferramenta mais utilizada para comparação do ajuste e seleção do modelo teórico é o coeficiente de determinação, R^2, como mencionado. Esse coeficiente é o quadrado do coeficiente de correlação, r, entre a variável dependente e o valor predito.

Segundo Tellinghuisen e Bolster (2011), matematicamente, R^2 é representado pela Equação 5.14:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SS_{tot}} \tag{5.14}$$

Onde

SSE: somatório dos desvios quadrados dos pontos da curva de regressão;
SS_{tot}: somatório total dos desvios quadrados.

Apesar da ilusória facilidade de interpretação do valor de R^2, sua aplicação nem sempre é apropriada para avaliar o ajuste e a comparação de modelos (HO; CHIU; WANG, 2005; HADI *et al*., 2012; ZHANG *et al*., 2013). Diante disso, El-Khaiary e Malash (2011) destacam os problemas mais evidentes utilizando o R^2:

- R^2 é suscetível a pontos de dados extremos, proporcionado resultado ilusório da qualidade do ajuste. Esse fato torna-se mais intrincado quando os pontos de dados são submetidos a linearização;
- R^2 é afetado pelo intervalo da variável independente (faixa de estudo), aumentando de valor, com o aumento do intervalo da variável independente e diminuindo com a diminuição do intervalo;
- R^2 será aparentemente maior quando o modelo apresentar mais parâmetros (menor grau de liberdades), ou seja, o valor do coeficiente de determinação (R^2) aumenta com a diminuição dos graus de liberdade por erro.

Os dois primeiros casos podem ser evitados adequando o modelo aos dados experimentais sem nenhuma alteração (linearização do modelo) e analisando adequadamente os pontos extremos. O terceiro caso, entretanto, é mais delicado, assim, será abordado com mais detalhes a seguir.

Funções de erros usadas nos estudos de adsorção

Comparação de diversos modelos de isoterma de adsorção

Normalmente, nos estudos de equilíbrio de adsorção, em batelada, os diversos modelos de isotermas são ajustados aos dados experimentais, selecionando o modelo de melhor ajuste a partir do maior valor R^2. A partir do modelo selecionado, são apresentadas suposições dos fenômenos e mecanismos envolvidos no processo adsortivo estudado, os quais estão relacionados às propriedades superficiais do adsorvente e interações adsorvato-adsorvente e adsorvato-adsorvato (ZHANG *et al*., 2013).

Entretanto, quando os modelos de isotermas ajustados apresentam valores próximos de coeficiente de determinação (R^2), faz-se necessário o uso de ferramentas estatísticas para auxiliar na avaliação do ajuste dos modelos de isotermas, caso contrário, conclusões errôneas podem ser obtidas (NÚÑEZ-GÓMEZ; RODRIGUES; RUBENS,

2019). Dentre essas ferramentas, destacam-se o qui-quadrado, teste F e teste t de Student (HADI *et al*., 2012).

Para fins ilustrativos, aplicou-se o teste F aos dados experimentais das isotermas linear Tipo II e não linear (Tabela 5.3). Diante dos resultados, utilizando os valores de R^2 para as isotermas linear Tipo II e não linear (0,9807 e 0,9906, respectivamente) e valor do teste F_{cal} (3,70), considerando-se um nível de confiança de 95% e grau de liberdade igual a 9, o modelo não linear ($F_{cal} > F_{tab}$) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Apesar de o uso exclusivo de R^2 não ser apropriado na análise de regressão, como já relatado, diversos estudos ainda usam esse valor como única ferramenta na comparação entre modelos de isotermas lineares e não lineares (NGENO *et al*., 2016; TANHAEI *et al*., 2016; NURI; IRANNAJAD; MEHDILO, 2019; CHEN *et al*.,2019; ZAHEER *et al*., 2019).

Além das ferramentas estáticas destacadas anteriormente, as funções de erros também são consideradas de elevada importância na determinação do melhor modelo isotérmico. Na Tabela 5.5, temos destacadas as funções de erros mais utilizadas nos estudos de isotermas de adsorção (NG; CHEUNG; MCKAY, 2002; LIMA *et al*. 2012):

Tabela 5.5 – Funções de erros usados nos estudos de adsorção

Funções de erro	Definição	Eq.
Soma do quadrado dos erros (SSE)	$\sum_{i=1}^{n}(q_{exp}-q_{cal})_i^2$	(5.15)
Função erro Fracionário híbrido (HYBRID)	$\frac{100}{P-n}\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{(q_{exp}-q_{cal})}{q_{exp}}\right]_i^2$	(5.16)
A soma dos erros absolutos (EABS)	$\sum_{i=1}^{n}\left\| q_{exp}-q_{cal}\right\|_i$	(5.17)
Teste qui-quadrado não-linear (X^2)	$\sum_{i=1}^{n}\frac{(q_{exp}-q_{cal})_i^2}{q_{exp}}$	(5.18)

(continuação Tabela 5.5)

Funções de erro	Definição	Eq.
O erro relativo médio (ARE)	$\frac{100}{P-n}\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{(q_{exp}-q_{cal})}{q_{exp}}\right]_i^2$	(5.19)

Fonte: Ng et al. (2002); Lima *et al*. (2012).

Entre os modelos citados, o SSE é um dos mais aplicados nos estudos de adsorção, sendo adequado para dados de altas concentrações. No entanto, o HYBRID apresenta-se como o melhor modelo para baixas concentrações, nele incluído o número de graus de liberdade do sistema (NG; CHEUNG; MCKAY, 2002).

A obtenção do valor de R^2 não engloba o grau de liberdade (Equação 5.1). Portanto, o emprego isolado do R^2, para comparar ajustes entre modelos de isotermas contendo dois, três ou até quatro parâmetros, por exemplo, gera incorreções. Quanto maior o número de parâmetros, menor o número de graus de liberdade, ocasionando, frequentemente, menor quantidade de erros. Sugere-se assim que modelos com maior número de parâmetros representam melhor os dados, o que nem sempre é verdade (NADEEM; NASIR; HANIF, 2009; MALASH; EL- KHAIARY, 2010; MILANI *et al*., 2018; AMIRI; GHAEMI; ARJOMANDI, 2019).

Alguns autores sugerem um terceiro indicador, além do R^2 e do erro (SSE), para comparação de modelos com diferentes números de parâmetros, o Akaike's Information Criterion (AIC) (EL-KHAIARY; MALASH, 2011; ZHANG *et al*., 2013).

O AIC é um método estatístico bem determinado, baseado na teoria da informação e na teoria da máxima verossimilhança. Esse método é utilizado para determinar qual modelo é mais provável de estar correto, quantificando essa probabilidade (AKAIKE, 1974; MALASH; EL-KHAIARY, 2010; FIGUEIRA *et al*., 2017). A fórmula geral para calcular o AIC é dada pela equação a seguir:

$$AIC = 2N_p - 2ln\ L \tag{5.20}$$

Considerando que os erros do modelo sejam distribuídos normalmente e independentemente, assim, o AIC pode ser definido pela Equação 5.21 (BOZDOGAN, 2000; MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003; AKAPA *et al*., 2011).

$$AIC = Nln\left(\frac{SSE}{N}\right) + 2N_p \tag{5.21}$$

O sinal do AIC não possui significado, podendo ser positivo ou negativo, visto que o índice é vulnerável às transformações de unidades das varáveis envolvidas no processo, mantendo sempre consistência nas unidades. O que realmente importa é a diferença nos valores do AIC entre dois modelos, em que menores valores do índice, que pode variar de $+\infty$ a $-\infty$, indicam melhor ajuste do modelo (MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003; MALASH; EL- KHAIARY, 2010).

Para um pequeno tamanho da amostra (N), os matemáticos mostraram que o AIC é muito pequeno. Logo o AIC corrigido (AICc) é mais preciso, o qual é calculado utilizando a Equação 5.22 (BOZDOGAN, 2000; MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003; EL-KHAIARY; MALASH, 2011).

$$AIC_C = \text{AIC} + \frac{2N_p\,(N_p+1)}{N - N_p - 1} \tag{5.22}$$

Em geral, AICc só podem ser calculados quando o número de pontos de dados possuir pelo menos dois pontos a mais do que o número de parâmetros. Sendo o Np referente ao número de parâmetros variáveis no modelo da isoterma, N é o número total de pontos de dados registrado, L é o valor máximo da função de verossimilhança para o modelo, e SSE é o somatório dos desvios quadráticos.

Esse método estatístico, AIC, foi utilizado por Bouabid *et al*. (2018) no ajuste de dois modelos de isotermas não lineares com apenas dois parâmetros (Langmuir e Freundlich) e dois modelos com três parâmetros (Redlich-Peterson e Sips). O estudo utilizou os valores de R^2, SSE, AIC e AICc calculados para as isotermas distintas, utilizados para

identificar o modelo que melhor descreve os dados experimentais. Os autores concluíram, com base na comparação utilizando apenas o R^2, que o modelo de Sips apresenta o melhor ajuste aos resultados. Entretanto, quando se utiliza o AICc, o modelo de Redlich-Perterson mostra-se melhor, uma vez que apresenta menor valor de AICc. Logo, a utilização do AICc seria um método mais consistente para comparar a adequação dos quatro modelos.

A probabilidade de determinado modelo de isoterma se ajustar com precisão aos dados experimentais em relação a um modelo alternativo, utilizando o AIC como base para cálculo, pode ser encontrada usando a Equação 5.23 (MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2004; MALASH; EL- KHAIARY, 2010).

$$P_A = \frac{e^{0,5\Delta}}{1+ e^{0,5\Delta}} \tag{5.23}$$

onde Δ é o valor absoluto da diferença no AICc entre os dois modelos. Essa probabilidade é também conhecida por *Akaike's weight*. Outra maneira de comparar os valores do AICc é por meio da taxa ou razão de Evidência, definida pela Equação 5.24 (MOTULSKY; CHRISTOPOULOS, 2003; MALASH; EL- KHAIARY, 2010; MILLAR; COUPERTHWAITE; LEUNG, 2015).

$$\text{Razão evidência} = \frac{1}{e^{-0,5\Delta}} \tag{5.24}$$

Assim, a razão evidência, indica que o modelo com menor AIC é $1/e^{-0,5\Delta}$ vezes mais provável de estar correto frente ao modelo alternativo.

Referências

ABDEL-GHANI, N. T.; RAWASH, E. S. A.; EL-CHAGHABY, G. A. Equilibrium and kinetic study for the adsorption of p-nitrophenol from

wastewater using olive cake based activated carbon. *Global Journal of Environmental Science and Management,* v. 2, n. 1, p. 11-18, 2016.

ACHARYA, J. *et al.* Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal journal,* v. 150, p. 25-39, 2009.

AHMED, N. F. *et al.* Use of Linearized Versions of Langmuir Model to Study Phosphate Sorption Capacity of Soils. *Current Trends in Technology and Sciences*, v. 3, n. 6, p. 395-401, 2014.

AKPA, O. M.; UNUABONAH, E. I. Small-Sample Corrected Akaike Information Criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. *Desalination,* v. 272, n. 1-3, p. 20-26, 2011.

AKAIKE, H. A New Look at the Statistical Model Identification. *IEEE Transactions Automatic on Control*, v. AC-19, n. 6, p. 716-723, 1974.

AMIRI, M. K.; GHAEMI, A.; ARJOMANDI, H. Experimental, Kinetic, and Isothermal Modeling of Carbon Dioxide Adsorption with 13X Zeolite in a Fixed Bed Column. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, v. 16, n. 1, p. 54-69, 2019.

APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Sorption of Cu^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash. *Chemical Engineering Journal,* v. 144, n. 2, p. 245-258, 2008.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Review Article: Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, p. 1-11, 2017. https://doi.org/10.1155/2017/303981.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*. [s.l.] Springer, 2015.

BİÇER, G.; GÖNEN, F. Telon Blue AGLF Adsorption by NiO-Based Nanomaterials: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Approach. *Journal of the Turkish Chemical Society*, v. 4, n. 3, p. 675-690, 2017.

BOLSTER, C. H.; HORNBERGER, G. M. On the Use of Linearized Langmuir Equations. *Soil Science Society of America Journal*, v. 72, n. 6, p. 1848, 2008.

BOUABIDI, Z. B. *et al*. Steel-Making dust as a potential adsorbent for the removal of lead (II) from an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 334, p. 837-844, 2018.

BOZDOGAN, H. Akaike's information criterion and recent developments in information complexity. *Journal of mathematical psychology,* v. 44, n. 1, p. 62-91, 2000.

CHAKRABORTY, P. *et al.* Linearity and non-linearity analysis of isotherms and kinetics for ibuprofen remotion using superheated steam and acid modified biochar. *Process Safety and Environmental Protection,* v. 126, p. 193-204, 2019.

CHEN, S. *et al*. Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, v. 285, p. 62-74, 2019.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy*, v. 105, n. 3-4, p. 314-320, 2011.

FANG, L. *et al.* A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 342, p. 617-624, 2018.

FIGUEIRA, P. *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Periodic mesoporous organosilica with low thiol density – a safer material to trap Hg (II) from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 5, p. 5043-5053, 2017.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2-10, 2010.

HADI, M. *et al*. Prediction of optimum adsorption isotherm : comparison of chi-square and Log-likelihood statistics. *Desalination and Water Treatment,* v. 49, p. 81-94, 2012.

HAMZAOUI, M.; BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N. The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon. *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 9, n. 4, p. 1110-1118, 2018.

HO, Y.; CHIU, W.-T.; WANG, C.-C. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 1285-1291, 2005.

HUBICKI, Z.; WO, A. Adsorption of palladium (II) from chloride solutions on Amberlyst A 29 and Amberlyst A 21 resins. *Hydrometallurgy*, v. 96, p. 159-165, 2009.

HUSSAIN, A. *et al.* Application of the Langmuir and Freundlich Equations for P Adsorption Phenomenon in Saline-Sodic Soils. *International Journal of Agriculture & Biology*, v. 5, n. 3, p. 349-356, 2003.

IGWE, J. C.; ABIA, A. A. Adsorption isotherm studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Ecletica Quimica,* v. 32, n. 1, p. 33-42, 2007.

KERA, N. H. *et al*. Selective removal of toxic Cr(VI) from aqueous solution by adsorption combined with reduction at a magnetic nanocomposite surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 503, p. 214-228, 2017.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method. *Journal of Hazardous Materials*, v. 126, p. 198-201, 2005.

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science 284*, v. 284, p. 14-21, 2005.

KUMAR, K. V. Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 197-202, 2006.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. *Dyes and Pigments*, v. 72, p. 130-133, 2007.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. *Journal of Hazardous Materials,* v. 151, p. 794-804, 2008.

KUMAR, M.; TAMILARASAN, R. aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from Prosopis Modeling of experimental data for the adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from Prosopis. P*olish Journal of Chemical Technology*, v. 15, n. 2, p. 29-39, 2013.

LIAO, H.; WANG, Z. Adsorption removal of amaranth by nanoparticles-composed Cu_2O microspheres. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 769, p. 1088-1095, 2018.

LIMA, A. C. A. de *et al.* Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186, p. 274-284, 2012.

MALASH, G. F.; EL-KHAIARY, M. I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. *Chemical Engineering Journal,* v. 163, n. 3, p. 256-263, 2010.

MALLAKPOUR, S.; TABESH, F. International Journal of Biological Macromolecules Tragacanth gum based hydrogel nanocomposites for the adsorption of methylene blue: Comparison of linear and non-linear forms of different adsorption isotherm and kinetics models. I*nternational Journal of Biological Macromolecules,* v. 133, p. 754-766, 2019.

MILANI, P. A. *et al*. Agricultural solid waste for sorption of metal ions: part I – characterization and use of lettuce roots and sugarcane bagasse for Cu(II), Fe(II), Zn(II), and Mn(II) sorption from aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 35895-35905, 2018.

MILLAR, G. J.; COUPERTHWAITE, S. J.; LEUNG, C. W. An examination of isotherm generation: Impact of bottle-point method upon potassium ion exchange with strong acid cation resin. *Separation and purification technology,* v. 141, p. 366-377, 2015.

MOHSENI-BANDPI, A. *et al*. Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalexin by coating with magnetic Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, v. 218, p. 615-624, 2016.

MOTULSKY, H. J.; CHRISTOPOULOS, A. Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression: a practical guide to curve fitting. GraphPad Software. *Inc., San Diego, CA*, 2003. https://www.facm.ucl.ac.be/cooperation/Vietnam/WBI-Vietnam-October-2011/Modelling/RegressionBook.pdf

NADEEM, R.; NASIR, M. H.; HANIF, M. S. Pb(II) sorption by acidically modified Cicer arientinum biomass. *Chemical Engineering Journal,* v. 150, p. 40-48, 2009.

NAGY, B. *et al.* Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using Agaricus bisporus macrofungus. *King Saud University Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, n. 10, p. 53569-53579, 2017.

NASCIMENTO, R. F. do *et al.* Adsorção: *aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

NEBAGHE, K. *et al*. Fluid Phase Equilibria Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper (II) onto treated Martil sand. *Fluid Phase Equilibria*, v. 430, p. 188-194, 2016.

NURI, O. S.; IRANNAJAD, M.; MEHDILO, A. Reagent adsorption on modified mineral surfaces: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects. *Journal of Molecular Liquids*, v. 291, p. 111-311, 2019.

NGENO, E. C. *et al.* Adsorption of Caffeine and Ciprofloxacin onto Pyrolitically Derived Water Hyacinth Biochar: Isothermal, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 10, p. 185-194, 2016.

NG, J. C. Y.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Equilibrium Studies of the Sorption of Cu(II) Ions onto Chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 74, p. 64-74, 2002.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; RODRIGUES, C.; RUBENS, F. Adsorption of heavy metals from coal acid mine drainage by shrimp shell waste: Isotherm and continuous-flow studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102787, 2019.

QIU, Q. *et al.* Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment. *Powder Technology*, v. 335, p. 156-163, 2018.

RAMACHANDRAN, P.; VAIRAMUTHU, R.; PONNUSAMY, S. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive orange16 on activated carbon derived from. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 6, n. 11, p. 15-26, 2011.

RAO, R.; SAHU, J. N.; JAYAKUMAR, N. S. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 80, p. 472-487, 2017.

SANTOS, B. A. *Compósito de zeólita a magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos.* 2019. 99f. Dissertação (Mestre em Quìmica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SIMONIN, J. *et al.* Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, v. 15, n. 1, p. 161-173, 2016.

SHIKUKU, V. O. *et al*. Single and binary adsorption of sulfonamide antibiotics onto iron-modified clay: linear and nonlinear isotherms, kinetics, thermodynamics, and mechanistic studies. A*pplied Water Science*, v. 175, n. 8, p. 1-12, 2018.

SOUSA NETO, V. de O. *Modificação química da casca do coco bruto (Cocos Nucifera) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito*

fixo. 2012. 170 f. Tese (Doutor em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SUBRAMANYAM, B.; DAS, A. Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v. 12, n. 1, p. 1-6, 2014.

SHALABY, T. *et al*. Geochemistry of El-Salam Canal and the adjacent groundwater in north Sinai, Egypt: an application to a water treatment process using magnetic zeolite nanoparticles. *Applied Water Science*, v. 8, n. 105, p. 1-17, 2018.

SHIKUKU, V. O.; KOWENJE, C. O.; KENGARA, F. O. Errors in Parameters Estimation Using Linearized Adsorption Isotherms: Sulfadimethoxine Adsorption onto Kaolinite Clay. *Chemical Science International Journal*, v. 23, n. 4, p. 1-6, 2018.

SHIKUKU, V. O. *et a*l. Single and binary adsorption of sulfonamide antibiotics onto iron-modified clay: linear and nonlinear isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanistic studies. *Applied Water Science,* v. 175, n. 8, p. 1-12, 2018.

SHIKUKU, V. O. *et al.* A Comparison of Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics of Aqueous Phase Clomazone between Faujasite X and a Natural Zeolite from Kenya. *South African Journal of Chemistry*, v. 68, p. 245-252, 2015.

SHYAM, R. *et al* . Single and binary adsorption of heavy metals on fly ash samples from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, v. 178, p. 31-36, 2013.

TANHAEI, B. *et al*. A magnetic mesoporous chitosan based core-shells biopolymer for anionic dye adsorption: Kinetic and isothermal study and application of ANN. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 43466, p. 1-11, 2016.

TELLINGHUISEN, J.; BOLSTER, C. H. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems Using R_2 to compare least-squares fit models:

When it must fail. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 105, n. 2, p. 220-222, 2011.

TRAN, H. N. *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research,* v. 120, p. 88-116, 2017.

VIEGAS, R. M. C. *et al*. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. *Adsorption*, v. 20, n. 5-6, p. 737-746, 2014.

VISA, M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technology*, v. 294, p. 338-347, 2016.

ZHAO, J. *et al*. Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe_3O_4-MnO_2: Adsorption behavior and process study. *Chemical Engineering Journal*, v. 304, p. 737-746, 2016.

ZHANG, Z. *et al.* Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Industrial Crops & Products*, v. 42, p. 41-49, 2013.

ZAHEER, Z. *et al*. Adsorption, equilibrium isotherm, and thermodynamic studies to the removal of acid orange 7. *Materials Chemistry and Physics*, v. 232, p. 109-120, 2019.

Capítulo 6

ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Giselle Santiago Cabral Raulino
Ari Clecius Alves de Lima
Carla Bastos Vidal
Diego de Quadros Melo
Ronaldo Ferreira do Nascimento

A escolha do modo de operação do sistema de adsorção depende principalmente do volume e composição do fluido a ser tratado, do tempo necessário ou disponível para tratamento desse fluido assim como das condições de regeneração do adsorvente (GASPAR, 2003). As isotermas de adsorção têm sido utilizadas na triagem preliminar de um adsorvente, pois indicam a eficácia de adsorção para remoção de impurezas específicas, ou seja, sua seletividade, bem como a quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida por uma unidade particular de adsorvente. No entanto, esses experimentos realizados em regime de batelada ou transiente são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente, além de não fornecer dados para dimensão exata dos sistemas contínuos de tratamento (GASPAR, 2003; GUPTA *et al*., 1997; SOUSA *et al*., 2007). Acrescenta-se a própria inconveniência e os custos relativamente altos de mão de obra e manipulação das partículas sólidas (enchimento, esvaziamento e limpeza do reator) quando se utilizam operações em estado transiente.

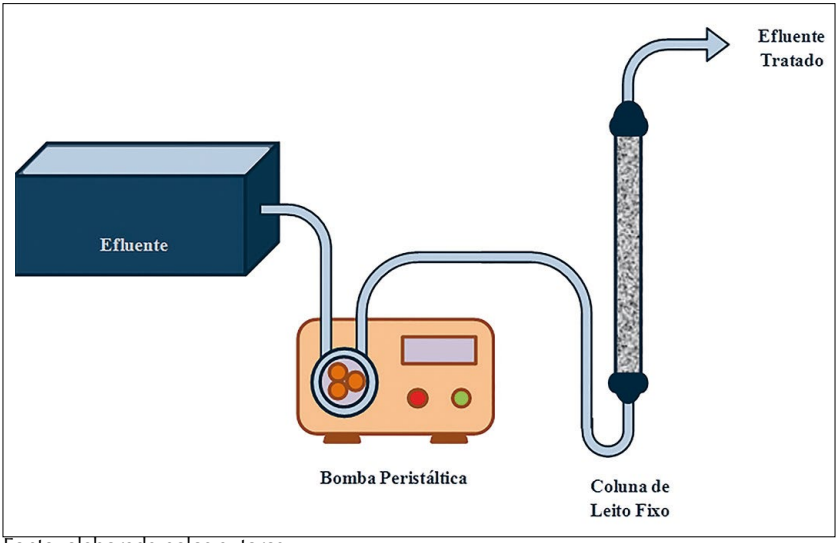
O uso de leito fixo para simulação de processos de adsorção é uma ferramenta muito empregada para o *design* de processos, pois reduz o custo relativo aos testes realizados no laboratório e na planta piloto antes da expansão (ORTIZ; RODRÍGUEZ; YANG, 2019). Assim, no funcionamento prático dos processos de adsorção em larga escala, colunas de leito fixo de fluxo contínuo são frequentemente mais utilizadas (AKSU *et al*., 2002; MOREIRA *et al*., 2016; RAULINO *et. al*., 2014). Esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo uso mais eficiente do adsorvente (SOUSA *et al*., 2007; LODEIRO; HERRERO; VICENTE, 2006).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna onde partículas do adsorvente com características específicas são colocadas em contato com a solução contendo o(s) adsorvato(s) a ser(em) tratado(s), como pode ser visto na Figura 6.1. O ideal é usar adsorventes com uma área de superfície bem desenvolvida, com baixas limitações de transferência de massa, para melhorar o tempo de serviço do leito (GREENWALD; REDDING; CANNON, 2015). O bombeamento pela coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente (GASPAR, 2003). Em tal sistema, a concentração de adsorvato nas fases líquida e sólida varia no espaço e no tempo (AKSU *et al*., 2002). Desse modo, o processo de adsorção por colunas de leito fixo é geralmente monitorado medindo a concentração de analito no efluente em função do tempo por diferentes técnicas analíticas (DICHIARA; HARLANDER; ROGERS, 2015; AFROZE; SEN; ANG, 2016).

Durante o processo de adsorção, o adsorvato se acumula na superfície das partículas adsorventes, desde que o estado de equilíbrio seja atingido (WORCH, 2012; COONEY, 1999). Inicialmente a concentração de adsorvato efluente a coluna é baixa, podendo ser nula, uma vez que o adsorvente pode efetivamente reter os compostos (adsorvatos) que entram na coluna. Esse processo de equilíbrio prossegue sucessivamente, camada por camada, desde a entrada até a saída da coluna. No entanto, devido à lenta cinética de adsorção, não há limite definido entre camadas adsorventes saturadas de adsorvato e camadas livres de adsorvato. Em vez disso, o equilíbrio ocorre numa zona mais

ou menos larga do leito adsorvente, referida como zona de transferência de massa (ZTM) ou zona de adsorção (WORCH, 2012; COONEY, 1999). Após certo tempo, a concentração de adsorvato na solução efluente a coluna aumenta à medida que as partículas de adsorvente retêm o adsorvato (GASPAR, 2003). O gráfico da concentração de efluentes em função do tempo é chamado de curva de ruptura e tem uma forma sigmoidal típica, uma vez que a concentração de efluentes sobe ao longo do processo, indo de zero para uma concentração igual à solução afluente quando o adsorvente é completamente saturado (RÉGUER, *et al*., 2011).

Figura 6.1 – Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo



Fonte: elaborada pelos autores.

Ao projetar e otimizar processos de adsorção em leito fixo, são necessários dados cinéticos de curvas de ruptura (HUSSEIN; AHMED, 2016). A curva de ruptura, também denominada "breakthrough", é demostrada em forma de gráfico em razão da concentração efluente/afluente (C/Co) em relação ao tempo (t) ou volume (V) (BENSTOEM *et al*., 2017). Essa curva explica a dinâmica e a eficiência de um sistema de adsorção contínua. O comportamento da curva de ruptura está rela-

cionado à forma da adsorção, enquanto a outra demanda é afetada pelos estágios de difusão no leito fixo (CHU, 2010). O tempo de ruptura e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção e estão intimamente relacionadas à ZTM onde a adsorção ocorre (SOUSA *et al*., 2007; AKSU *et al*., 2002; TAN; HAMEED, 2017).

Numa curva de ruptura ideal, pressupõe-se que a remoção do adsorvato é completa nos estágios iniciais de operação. Após certo tempo ou volume percolado, adsorvato não retido é encontrado na solução efluente à coluna até atingir o ponto de ruptura. Geralmente o ponto de ruptura, designado por C_b, é escolhido como sendo o ponto em que a concentração do adsorvato efluente a coluna é de 5 % da concentração inicial (C_0), ou seja, da concentração de adsorvato que entra na coluna. Esse ponto também pode ser determinado pela concentração máxima permitida na legislação de determinado poluente em determinado efluente. Por exemplo, a resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) estabelece que a concentração máxima de cobre em um efluente é de $1mg.L^{-1}$. Assim um efluente cuja concentração de cobre antes do tratamento seja de $100mg.L^{-1}$ exigirá que o ponto de ruptura, caso este efluente seja tratado por uma coluna de leito fixo contendo material adsorvente, seja 1% da concentração inicial coincidindo com a concentração de $1mg.L^{-1}$. A concentração de adsorvato efluente à coluna aumenta até que o ponto de exaustão seja atingido. Da mesma forma, é escolhida para o ponto de exaustão, C_x, uma concentração em torno de 90% de C_0. A quantidade de massa total efluente passando por unidade de secção transversal até o ponto de ruptura e a natureza da curva de ruptura entre o volume de ruptura - V_b (correspondente a C_b) e o volume de exaustão - V_x (correspondente a C_x) são importantes para a concepção de um adsorvedor de leito fixo (GUPTA *et al*., 1998).

Parâmetros tais como taxa real de adsorção, mecanismo do processo de adsorção, natureza do equilíbrio de adsorção, velocidade do fluido, concentração de soluto na alimentação e altura do leito de adsorvente contribuem para a forma da curva de ruptura. Usualmente, o ponto de ruptura (*breakthrough point*) diminui com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente,

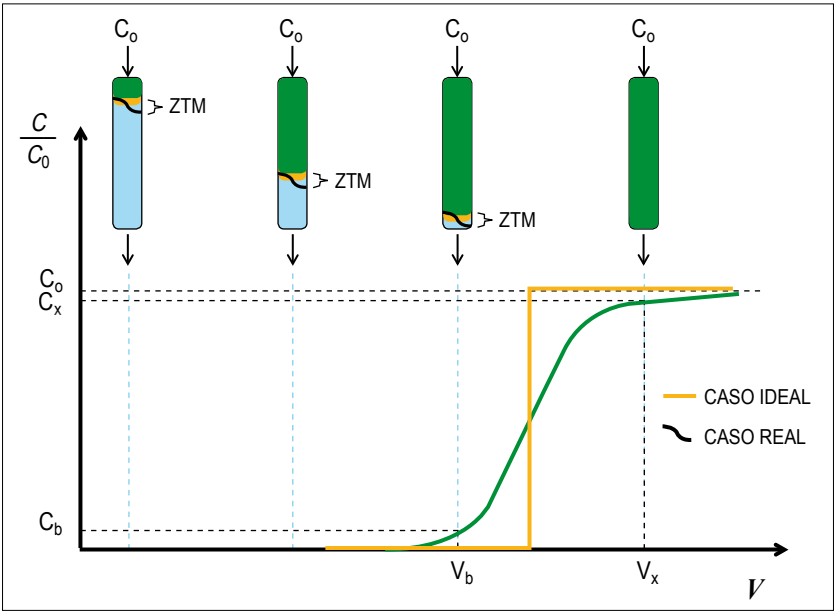
com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação (AKSU *et al*., 2002; KUPPUSAMY, *et al*., 2005; SOUSA *et al*., 2010; MUHAMAD; DOAN; LOHI, 2010; SRIVASTAVA *et al*., 2008).

A suposição de uma zona de adsorção, ou seja, a ZTM, já citada anteriormente, fornece a base de um simples projeto que permite realizar aumento de escala (*scale-up*) de experimentos de pequena escala em laboratório. A zona de transferência de massa é definida no item seguinte com base na Figura 6.2.

Zona de transferência de massa

O desempenho de uma coluna e sua curva de ruptura estão bastante relacionados com o comprimento e forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM pode ser considerada uma região dentro da coluna em que a concentração do adsorvato varia de 90% a 5% do valor de alimentação, ou seja, ela se desenvolve entre a seção da coluna saturada e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Essa é a região onde a maior parte da transferência de massa ocorre. No início do processo, o adsorvente é atingido com uma alta concentração de adsorvato. Teoricamente, essa seria a região de maior transferência de massa. Num sistema ideal, onde se considera que os processos de transferência de massa sejam infinitamente rápidos e a dispersão é ausente, o comprimento da ZTM seria reduzida para zero, e esta apresentaria formato linear e vertical na curva de ruptura, desencadeando a imediata elevação na concentração efluente até o valor da concentração afluente à coluna, como pode ser visto na Figura 6.2 (linha laranja). Contudo, em um sistema real, leva um tempo para que a ZTM se estabeleça. Isso se deve à resistência à transferência de massa existente devido ao filme líquido situado nas vizinhanças da partícula, entre outros fatores, como a vazão do líquido e a temperatura (NAJA; VOLESKY, 2006). Assim, a configuração da ZTM assume outro perfil (linha azul), ocorrendo espalhamento dessa zona, como pode ser visto na Figura 6.2 para um caso real, variando também de acordo com as situações descritas acima.

Figura 6.2 – Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo



Fonte: elaborada pelos autores.

Essa zona de saturação parcial se move através da coluna na direção do fluxo a determinada velocidade, que, apesar de ser mais lenta do que a velocidade do fluido, é predominantemente determinada pela carga de adsorvato, além da capacidade adsorvente e da taxa de alimentação da coluna. Quanto mais forte interação adsorvente-adsorvato, maior a diferença entre a velocidade do ZTM e a velocidade do fluido. Antes de a ZTM atingir a saída da coluna, a concentração de adsorvato efluente é, geralmente, igual a 0. Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de adsorvato no efluente começa a aumentar gradualmente. Na curva de ruptura, esse fenômeno se reflete no ponto de ruptura, V_b, descrito anteriormente. Após esse ponto, a concentração de adsorvato na saída da coluna aumenta devido ao avanço da ZTM e à redução da capacidade do adsorvente remanescente. A coluna está operacional até o ponto de exaustão, quando praticamente toda a ZTM chegou ao final da coluna. Após esse ponto, o efluente é praticamente

adsorvato livre, e a concentração final é igual à concentração inicial, C_0. A curva de ruptura reflete a forma da ZTM. Quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor essa região, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação, e mais completa é a dessorção do adsorvato (Figura 6.2) (GASPAR, 2003; GUPTA *et al*., 1998; COONEY, 1999; NAJA, 2006; MOREIRA, 2008; WORCH, 2012; RAULINO *et al*., 2014).

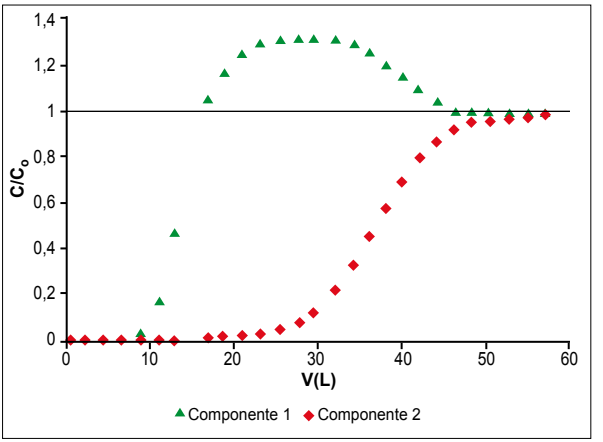
Além das vantagens apresentadas no início do capítulo, os processos de adsorção em leito fixo, frente aos processos de adsorção em batelada, são mais vantajosos, pois o adsorvente está sempre em contato com a concentração de entrada C_0, o que resulta em alta força motriz ao longo de todo o processo de adsorção em leito fixo, e o adsorvato é totalmente removido até que o ponto de ruptura seja alcançado. Nos processos de adsorção em batelada, por sua vez, a força motriz de transferência de massa e, portanto, também a taxa de adsorção diminuem durante o processo, devido à concentração decrescente no reator, sendo que concentrações residuais muito baixas só podem ser alcançadas se doses muito altas de adsorvente forem aplicadas, sendo, portanto processos menos vantajosos (WORCH, 2012).

É preciso salientar que toda a discussão realizada até aqui considera uma solução contendo apenas um adsorvato. Em casos com vários componentes que podem ser adsorvidos, uma zona de transferência de massa individual ocorre para cada componente viajando a diferentes velocidades pelo leito adsorvente. Em sistemas multicomponentes, ocorrem processos de competição pelos sítios adsorventes, acarretando deslocamentos de componentes anteriormente adsorvidos, além disso, as curvas de ruptura são um pouco diferentes (WORCH, 2012), como pode ser visto na Figura 6.3.

A ZTM do componente mais fracamente adsorvido (componente 1 – Figura 6.3) viaja a uma velocidade mais rápida pelo leito, alcançando adsorvente ainda não saturado primeiro, sendo, portanto, prontamente adsorvido. Quando o componente mais fortemente adsorvido (componente 2 – Figura 6.3) alcança as camadas já contendo o compo-

nente mais fracamente adsorvido, um novo equilíbrio é estabelecido, ocorrendo um deslocamento parcial do componente ora presente. Como resultado desse fenômeno, a concentração do componente mais fracamente adsorvido na região entre as duas ZTMs é maior do que a concentração inicial C_0, como pode ser visto na Figura 6.3.

Figura 6.3 – Curvas de ruptura para um sistema bicomponente



Fonte: adaptado de Raulino (2011).

Os mesmos processos ocorrem para sistemas contendo três ou mais componentes, sendo que os processos de deslocamento são mais proeminentes para os componentes mais fracamente adsorvidos, e, portanto, maior será a concentração efluente desses componentes entre as ZTMs dos componentes presentes na solução.

Assim, em sistemas de adsorção multicomponente, é preciso ter cuidado na escolha do ponto operacional da coluna. Efetivamente, a remoção completa dos compostos só ocorre até o ponto de ruptura do componente mais fracamente adsorvido. A partir desse ponto, por mais que os componentes mais fortemente adsorvidos ainda possam ser removidos, a concentração do componente fracamente adsorvido cresce com o passar do tempo ou volume de solução percolada e, portanto, para casos de tratamento de efluentes, por exemplo, torna-se um inconveniente nesses tipos de processo.

Após o uso, a coluna contendo o adsorvente passa por um processo de dessorção dos compostos, ao longo de lavagens com soluções eluentes (agente competidor), podendo então ser reutilizada, para um novo ciclo de adsorção. O objetivo do estudo de dessorção é retirar o adsorvato retido com o menor volume de solução eluente até obter a máxima concentração possível, sem destruir a capacidade do adsorvente, tornando-o reutilizável em vários ciclos de retenção/dessorção (GASPAR, 2003).

No estudo de colunas de adsorção, alguns parâmetros operacionais que descrevem o comportamento da curva de ruptura, e, consequentemente, da zona de transferência de massa podem ser obtidos a partir dos dados experimentais. Esses parâmetros operacionais são úteis no desenvolvimento de uma coluna de leito fixo para o tratamento de adsorvatos de concentração conhecida. Uma descrição detalhada desses parâmetros é dada a seguir.

Densidade aparente (ρ_{ap}) e de empacotamento (ρ_E)

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito e é determinada pelo método ASTM D2854 (American Society for Testing and Materials). A partir da densidade aparente, pode-se calcular o volume aparente (V_{ap}) para determinada massa.

Posteriormente, determina-se a densidade de empacotamento do leito (ρ_E), representada pela Equação 6.1:

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \tag{6.1}$$

Onde

M_L: é a massa total do leito de partículas dentro da coluna (g);
V_L: é o volume total (interno) da coluna vazia (mL).

A partir do valor de ρ_E, determina-se a porosidade do leito (Equação 6.2), que representa a fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente que pode ser expressa por:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (6.2)$$

Onde

ρ_E: densidade de empacotamento (g/cm^3 ou g/mL);
ρ_{ap}: densidade aparente (g/cm^3 ou g/mL);
V_L: volume total interno da coluna vazia (mL);
V_{ap}: volume total de partículas do leito (volume aparente - mL).

Tempo para o estabelecimento da ZTM (t_x)

A porção compreendida entre C_x (ponto de exaustão) e C_b (ponto de ruptura) é conhecida como zona de transferência de massa (ZTM). O tempo total para mover a ZTM ao longo da coluna até a saída do leito é dado pela Equação 6.3 (GUPTA, 1997; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad (6.3)$$

Onde

t_x: tempo para mover a ZTM até a saída do leito (min);
F_m: fluxo volumétrico (mL min^{-1});
V_x: volume de exaustão (mL).

Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t_δ)

O tempo necessário para movimentar a ZTM ao longo da coluna é dado pela Equação 6.4 (GUPTA, 1997; KUNDU; GUPTA, 2005; GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000):

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad (6.4)$$

Onde

t_δ: tempo necessário para mover a ZTM na coluna (min.);
V_x: volume de exaustão (mL);

V_b: volume de ruptura (mL);
F_m: fluxo volumétrico (mL min^{-1}).

Razão de profundidade do leito do adsorvente

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo (U) é dado pela Equação 6.5 (GUPTA, 1997; KUNDU; GUPTA, 2005; GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000):

$$U = \frac{\delta}{D} = \left(\frac{t_\delta}{t_x - t_f}\right) \tag{6.5}$$

Onde

δ: comprimento da ZTM (cm);
D: profundidade do leito (cm);
t_f: tempo para a formação da ZTM, do ponto de ruptura até o ponto de exaustão.

Tempo necessário para formação inicial da ZTM (t_f)

O tempo necessário para a formação da ZTM é dado pela Equação 6.6 (GUPTA, 1997; KUNDU; GUPTA, 2005; GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000):

$$t_f = (1 - F)\, t_\delta \tag{6.6}$$

Onde

F é a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura. A capacidade fracional do adsorvente é dada pela Equação 6.7 (GUPTA, 1997; KUNDU; GUPTA, 2005; GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000):

$$F = \int_{V_b}^{V} \frac{(C_o - C).d_p}{C_o\,(V_x - V_b)} \tag{6.7}$$

Percentual de saturação da coluna

O percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 6.8 (GUPTA et *al.,* 1998; KUNDU; GUPTA, 2005; GUPTA; SRIVASTAVA; TYAGI, 2000):

$$\%S = \left[1 + \left(\frac{\delta\,(F-1)}{D}\right)\right] * 100 \tag{6.8}$$

Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela Equação 6.9 (COONEY, 1999):

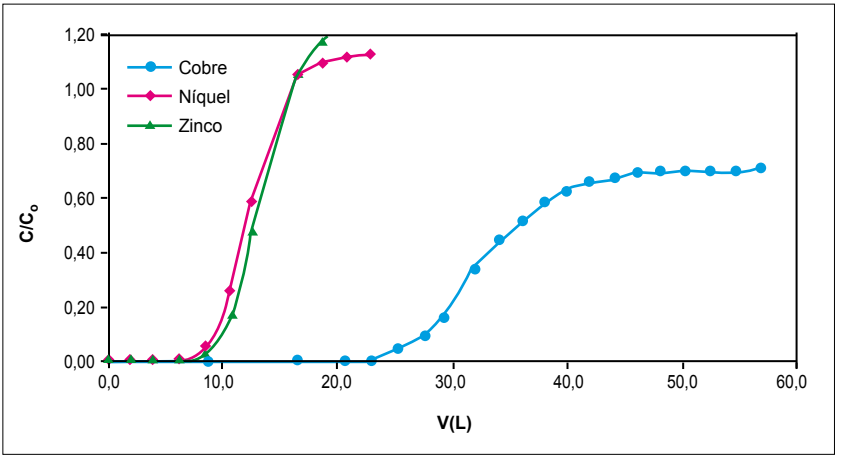
$$Q = \frac{C_o * F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \tag{6.9}$$

Onde

Q: capacidade máxima de adsorção na coluna ($mg.g^{-1}$);
C_o: concentração inicial da solução (mg/L ou mol/L);
C: concentração do metal em determinado volume (mg/L ou mol/L);
m_s: massa de adsorvente em gramas (g);
F_m: fluxo volumétrico em ($L.min^{-1}$);
t: tempo em minutos.

Para exemplificar uma situação em escala de laboratório, vamos aplicar alguns dos parâmetros acima em um sistema de leito fixo utilizando efluente sintético (RAULINO *et al*., 2014). A Figura 6.4 mostra três curvas de ruptura de um sistema de adsorção onde uma solução contém os três íons metálicos Cu^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+} na concentração de 200mg L^{-1} (C_0) sendo utilizado como adsorvente a casca de coco verde lavado com água em uma coluna de 100cm de comprimento (D), 6,2cm de diâmetro e vazão de $200mL.min^{-1}$ (F_m). A carga hidráulica (relação entre a vazão e a área da seção transversal) calculada foi de 6,6mL. $min^{-1}.cm^{-2}$, e o tempo de detenção hidráulica foi de 15min.

Figura 6.4 – Curva de ruptura dos íons metálicos Cu^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+}. Condições: vazão volumétrica: 200mL.min^{-1}, solução multielementar $C_0 \approx 200$ mg L^{-1}, pH = 4,8, altura de leito = 100cm e temperatura ambiente (28 ± 2 ºC)



Fonte: Raulino (2011).

A partir dos dados obtidos da Figura 6.4, foram obtidos os parâmetros relacionados com a ZTM descritos na Tabela 6.1. Para fins didáticos, foram acrescentados à Tabela 6.1 os valores de volume de ruptura e exaustão, vazão volumétrica, comprimento da coluna e concentração inicial dos íons presentes. Pode-se usar a Tabela 6.1 como modelo para montar uma planilha eletrônica (utilizando *softwares* excel, origin, etc.). Podemos observar pelos resultados que o tempo total para mover a ZTM(t_x) foi máxima para o cobre, e mínima para o zinco. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) encontra-se entre 24-223min. O tempo para formação da ZTM (t_f) situa-se entre 9-80min. Até o ponto em que a concentração efluente é aproximadamente metade da afluente ($C/C_0 = 0,5$) a coluna ainda não está saturada, apresentando percentuais de 52 - 62 % de saturação.

Tabela 6.1 – Parâmetros tx, tf, tδ, F, δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar

Íon	Dados				$C/C_0 = 0,5$		Parâmetros						
	V_x (L)	V_b (L)	F_m ($L.min^{-1}$)	D (cm)	C_0 ($mg.L^{-1}$)	C ($mg.L^{-1}$)	V (L)	t_x (min)	t_δ (min)	f	t_f (min)	δ (cm)	% SAT
Cu^{2+}	70,0	25,3	0,200	100,0	195,65	100,59	36,0	350,0	223,5	0,494	113,0	94,3	52,3
Ni^{2+}	14,6	8,6	0,200	100,0	217,52	127,26	12,6	73,0	30,0	0,220	23,4	60,5	52,8
Zn^{2+}	13,9	9,0	0,200	100,0	181,71	87,45	12,6	69,5	24,5	0,225	19,0	48,5	62,4

Fonte: adaptado de Raulino (2011).

Na Tabela 6.2, são mostrados os resultados dos estudos realizados por Sousa *et al.* (2010), utilizando também o pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1mol.L^{-1} como adsorvente em uma coluna de 10cm de comprimento, 1,1cm de diâmetro e vazão de 2,0mL.min^{-1} para a remoção dos íons metálicos Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+} em solução multielementar na concentração de 100mg.L^{-1} , envolvendo os parâmetros supracitados. Observa-se que o valor da carga hidráulica é de 2,11mL.min^{-1}.cm^{-2}, e o tempo de detenção hidráulica de 9,98min. Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para mover a ZTM (t_x) é máximo para o Pb^{+2} (135min) e mínimo para Ni^{+2} (40min), enquanto que os tempos de Cu^{+2}, Zn^{+2} e Cd^{+2} situam-se entre esses valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) encontra-se entre 20-80min. O tempo para formação da zona de adsorção primária (t_f) situa-se entre 12-40min. A capacidade fracional da coluna (f), na zona de adsorção no momento do ponto de ruptura, em continuar removendo adsorvato da solução é 0,500; 0,316; 0,500; 0,394 e 0,500 para Pb^{+2}, Ni^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2} e Cu^{+2} respectivamente. Os percentuais de saturação observadas seguiram a seguinte ordem: $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$.

Tabela 6.2 – Parâmetros t_x, t_f, t_δ, F, δ e o percentual de saturação da coluna

Íon	Parâmetros					
	t_x (min)	t_δ (min)	f	t_f (min)	δ (cm)	% SAT
Cu^{2+}	125,0	80,0	0,500	40,0	9,4	53,0
Ni^{2+}	40,0	20,0	0,320	13,7	7,6	48,1
Zn^{2+}	45,0	25,0	0,390	15,2	8,4	40,2
Cd^{2+}	45,0	25,0	0,500	12,49	7,68	61,60
Pb^{2+}	135,0	60,0	0,500	30,00	5,37	52,95

Fonte: Adaptado de Souza *et al*. (2010).

Modelagem para o *design* de colunas de leito fixo

Os dados coletados em escala de laboratório ou testes em planta piloto servem como base para o *design* de colunas em grande escala de leitos-fixos adsorvedores. Existem duas aproximações diferentes para

esse propósito. Na primeira, escolhe-se um modelo teórico apropriado para o cálculo das curvas de ruptura, sendo requeridos parâmetros como coeficientes de transferência de massa e difusividade. Para isso, é necessário fazer uso de equações de balanço de massa do processo que está sendo estudado. Muitas vezes, porém, para que essas equações sejam resolvidas, é interessante o uso de programas de computador, devido à inviabilidade de fazê-las manualmente. Aqui daremos apenas uma breve introdução sobre balanço de massa para sistemas contínuos.

A segunda aproximação é quase totalmente empírica, com a realização de experimentos em colunas de diferentes comprimentos (colunas em escala piloto), fixando-se parâmetros como carga hidráulica, tamanho de partícula, concentração inicial etc. O uso de parâmetros cinéticos e de isotermas também pode ocorrer, mas nem sempre será preciso. E, por ser empírico, baseado em estudos experimentais, torna-se mais simples de ser realizado, porém mais moroso, digamos.

Equação de balanço de massa para colunas de leito fixo

No estudo de balanço de massa em sistemas contínuos, algumas considerações devem ser feitas. Assume-se que o sistema é isotérmico, não há efeito competição entre solutos nem variação na velocidade axial do líquido na direção radial. A variação na velocidade, depois do soluto adsorvido, o efeito de canalização nas paredes da coluna (desde que a razão tamanho de partícula/diâmetro da coluna seja acima de 20) e a variação na velocidade intersticial são negligenciáveis (COONEY, 1999).

A equação do balanço de massa para um soluto em uma coluna de leito fixo é obtida considerando-se uma pequena variação no comprimento ΔZ que possui uma área da seção transversal igual a S, como na Figura 6.5:

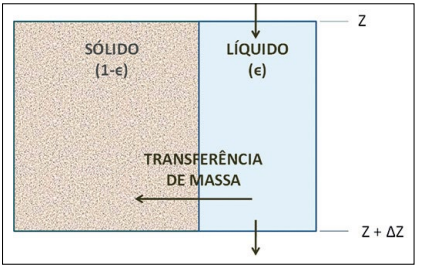


Figura 6.5 – Diagrama esquemático de uma seção de um leito adsorvedor

Fonte: adaptado de Cooney (1999).

Onde ϵ é a fração vazia do leito ou interstícios, e Z a distância axial da coordenada.

O balanço de massa no soluto ao longo da secção pode ser assim expresso:

TAXA DO SOLUTO QUE ENTRA PELO FLUXO − **TAXA DO SOLUTO QUE SAI PELO FLUXO** = **RAZÃO DE ACUMULAÇÃO DO SOLUTO NA FASE FLUIDA E NA SÓLIDA**

Substituindo por termos de uma equação, temos (Equação 6.10):

$$\epsilon v S(C)_z - \epsilon v S(C)_{z+\Delta z} = \epsilon S \Delta Z \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z + (1-\epsilon) S \Delta Z \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}\right)_z \qquad (6.10)$$

Onde

t: tempo (min);
C: concentração do soluto na fase fluida (mg/L ou mol/L);
$\bar{q}$: média da concentração do soluto na fase sólida (mg/L ou mol/L);
v: velocidade axial média do fluido nos interstícios (m²/s).

Se considerarmos Q como fluxo ou vazão volumétrica e S a área da secção transversal do leito, então Q, S e *v* podem ser relacionados pela equação $Q = \epsilon v S$.

Dividindo a Equação 6.10 por $\epsilon S \Delta Z$ e rearranjando:

$$v\left[\frac{(C)_{z+\Delta Z} - (C)_z}{\Delta Z}\right] + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z + \frac{(1-\mathrm{e})}{\mathrm{e}}\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}\right)_z = 0 \qquad (6.11)$$

Se tomarmos o limite de $\Delta Z \rightarrow 0$, a fim de encurtar a coluna a um ponto diferencial no espaço, o primeiro termo passará a ser simplesmente a derivada $v\,(\partial C/\partial Z)$. Nossa Equação 6.12 será, portanto:

$$v\left(\frac{\partial C}{\partial Z}\right) + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z + \left(\frac{1-\mathrm{e}}{\mathrm{e}}\right)\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}\right)_z = 0 \qquad (6.12)$$

Essa equação pode ser usada para descrever o comportamento de um soluto em um adsorvente, mostrando como a concentração do soluto na fase fluida e sólida varia com o tempo e a posição (COONEY, 1999).

Modelos empíricos

Tempo de contato do leito vazio (Empty Bed Contact Time – EBCT)

Em alguns sistemas de escala real, onde um comportamento padrão não é observado, a curva de ruptura dependerá da profundidade do leito adsorvente. Essa dependência pode ser determinada realizando-se experimentos em coluna em escala piloto, na mesma vazão, variando-se as profundidades (ou alturas) do leito adsorvente. Em seguida, determinam-se os tempos de ruptura de cada curva, obtidos a partir da concentração de ruptura que deve ser a mesma para todas as curvas de ruptura. O tempo de contato do leito vazio (EBCT) é a medida de quanto tempo uma parcela do fluido permanece na coluna, baseando-se no fato de que a coluna não contém material adsorvente (COONEY, 1999; SRIVASTAVA *et al*., 2008). O EBCT é dado pela Equação 6.13:

$$EBCT\ (min) = \frac{V_L}{H\ x\ A_{sec}} \tag{6.13}$$

Onde

V_L: volume total interno da coluna vazia (mL);
H: carga hidráulica ($mL.min^{-1}.cm^{-2}$);
A_{sec}: área da seção transversal (cm^2).

Outro parâmetro importante é a taxa de uso do adsorvente (UR), dada pela razão entre a massa do adsorvente na coluna e o volume de solução tratada no ponto de ruptura (COONEY, 1999).

$$UR = \frac{M_L}{V_b} \tag{6.14}$$

Onde

M_L: massa de material adsorvente dentro da coluna (g);
V_b: volume de solução tratada no ponto de ruptura (L).

Esse parâmetro é de grande importância prática, pois mostra quanto de adsorvente será gasto para tratar certo volume de efluente.

Srivastava *et al*. (2008) realizaram estudos em coluna para remoção de fenol, usando como adsorvente cinza de bagaço (BFA). Os efeitos de comprimento do leito adsorvente (Z) (40-90cm), vazão volumétrica (Q) (01-0,04$dm^3.min^{-1}$), diâmetro do leito (D) (2-4cm) e a concentração inicial (C_0) (50-500$mg.dm^{-3}$) foram investigados com um pH afluente de 6,5. Aos dados obtidos, foram aplicados vários modelos, entre eles o EBCT. Os resultados são expressos na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Comparação do desempenho do leito fixo preenchido com BFA para adsorção de fenol sob diferentes condições

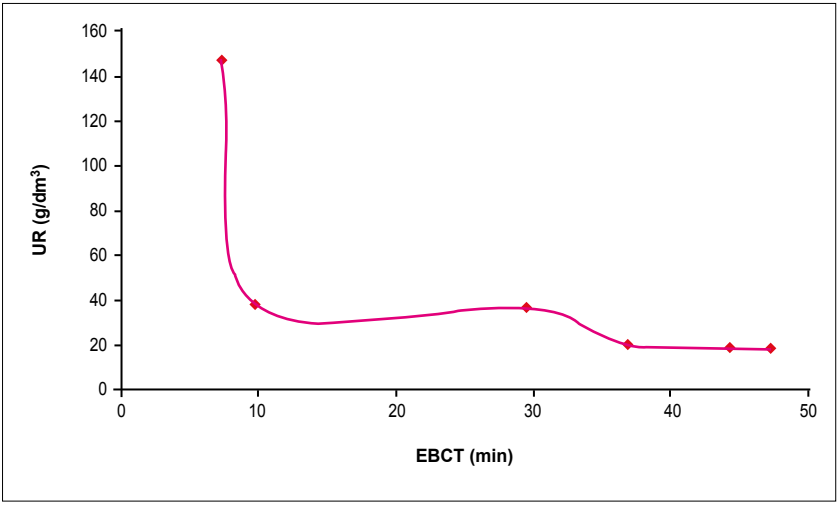
C_0 ($mg.dm^{-3}$)	Q ($dm^3.min^{-1}$)	D (cm)	Z (cm)	EBCT (min)	T_b (min)	V_b (dm^3)	U_r ($g.dm^{-3}$)
100	0,01	2,54	40	19,64	115,39	1,15	46,05
100	0,01	2,54	60	29,46	216,96	2,17	36,73
100	0,01	2,54	75	36,83	496,41	4,96	20,07
100	0,01	2,54	90	44,19	652,11	6,52	18,33
100	0,01	2,54	60	29,46	216,96	2,17	36,73
100	0,02	2,54	60	15,21	166,35	3,33	24,73
100	0,03	2,54	60	9,82	71,05	2,13	37,39
100	0,04	2,54	60	7,37	13,55	0,54	147,04
100	0,02	2,00	60	6,29	59,91	1,2	28,38
100	0,02	2,54	60	15,21	166,35	3,33	24,73
100	0,02	4,00	60	47,14	691,82	13,84	18,43
50	0,02	2,54	60	15,21	248,18	4,96	16,57
100	0,02	2,54	60	15,21	166,35	3,33	24,73
200	0,02	2,54	60	15,21	80,55	1,61	51,07
500	0,02	2,54	60	15,21	19,69	0,39	208,94

Fonte: adaptado de Srivastava *et al*. (2008).

Na Figura 6.6, pode-se observar o gráfico de EBCT *versus* UR obtidos a partir dos resultados de Srivastava *et al.* (2008). É possível notar que quanto maior o EBCT, menor quantidade de adsorvente é necessária por unidade de volume tratado, resultando em uma cons-

tante, ou seja, por mais que se aumente o EBCT, a UR permanecerá constante. Geralmente, esse valor mínimo de UR é desejado em aplicações reais. Outros parâmetros também devem ser avaliados. Por exemplo, a vazão utilizada no estudo citado de 0,01 – 0,04$dm^3.min^{-1}$ (cerca de 10 - 40$mL.min^{-1}$) torna um processo real muito dispendioso e difícil de ser realizado, tendo em conta que a vazão de um efluente real é da ordem de litros por minuto.

Figura 6.6 – Dependência da taxa de uso do adsorvente com o EBCT



Fonte: adaptado de Srivastava *et al*. (2008).

Modelo de Thomas

Esse modelo pressupõe um comportamento do leito em fluxo contínuo e usa a isoterma de Langmuir para o equilíbrio e cinética de reação de segunda ordem reversível (THOMAS, 1944; THOMAS, 1948). É aplicável para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis. Tradicionalmente esse modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos. O modelo de Thomas é expresso pela Equação 6.15 (KUPPUSAMY *et al*., 2005; SRIVASTAVA *et al*., 2008; YAN; VIRARAGHAVAN,

2001; AKSU; GÖNEN, 2004; SOUSA NETO, *et al*., 2013; YAGHMAEIAN; MOUSSAVI: ALAHABADI 2014).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+e\left[\frac{K_t\,(q_0 m_s - C_0 V_e)}{Fm}\right]} \tag{6.15}$$

Onde

C: concentração do metal em determinado volume (mg/L ou mol/L);
C_0: concentração inicial da solução (mg/L ou mol/L);
K_t: constante de Thomas;
q_0: máxima concentração do soluto na fase sólida, ou seja, a capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$);
m_s: massa de adsorvente em gramas (g);
F_m: fluxo volumétrico em ($L.min^{-1}$);
V_e: volume efluente à coluna (mL).

A forma linearizada da equação de Thomas assume o seguinte aspecto:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_t\, q_0 m_s}{Fm} - K_t\, q_0 t \tag{6.16}$$

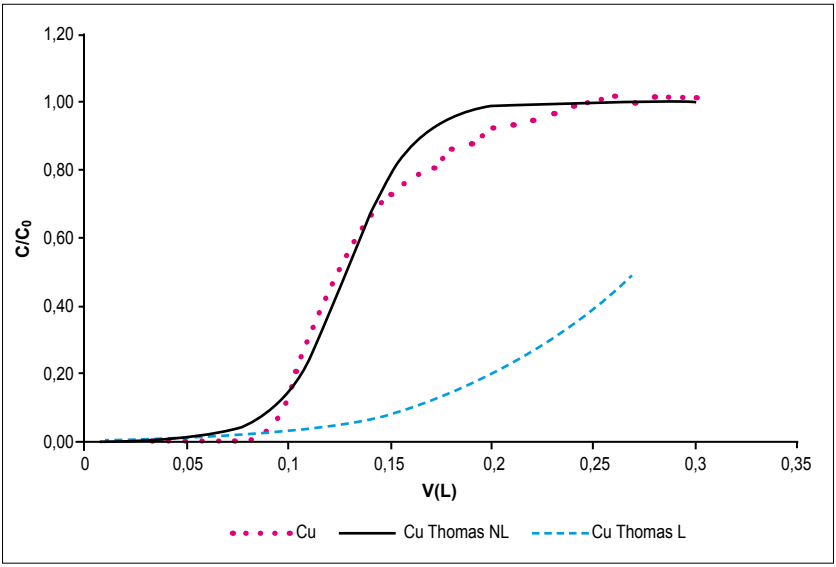
Onde

$$\frac{V_e}{Fm} = \text{t} \tag{6.17}$$

A capacidade de adsorção do leito q_0 e o coeficiente K_t podem ser obtidos pelo intercepto e slope, respectivamente, de uma curva obtida plotando-se $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$ contra t ou V_e do ponto de ruptura C_b até o ponto de exaustão C_x.

Aos dados de curva de ruptura de cobre de Sousa *et al.* (2010), o modelo de Thomas foi aplicado na forma não linear e linear de acordo com as equações 6.16 e 6.17, respectivamente. Um gráfico linear de $\ln[(C_0/C) - 1]$ *versus* V_e para os dados localizados entre $0,05 < C/C_0 < 0,90$ permitiram a determinação prévia da constante K_t e da capacidade de adsorção, q_0. A análise de regressão não linear foi realizada, e a soma dos quadrados dos erros (SSE) foi examinada para os dados experimentais. Os parâmetros K_t e q_0 foram determinados para os menores valores de erro pelo ajuste, usando o *solver* do Microsoft Excel®. Na Figura 6.7, pode ser visto o resultado do ajuste linear (Cu Thomas L) e não linear (Cu Thomas NL) aos dados experimentais. A análise de regressão não linear representou melhor os dados do que a linear, como pode ser visto na Tabela 6.4 devido ao menor erro observado. Já a capacidade de adsorção experimental ficou mais próxima da obtida pela análise de regressão linear.

Figura 6.7 – Comparação das curvas de ruptura experimental e teórica obtido a partir dos dados de Sousa *et al.* (2010), para o íon cobre em solução multielementar. (NL – não linear; L – linear)



Fonte: adaptado de Sousa *et al.* (2010).

Tabela 6.4 – Parâmetros do modelo de Thomas obtidos por análise de regressão linear (L) e não linear (NL) para o íon cobre em solução multielementar (SOUSA *et al.,* 2010).

Adsorvato	Vazão (mL.min^{-1})	K_t (mL.min^{-1}.mg^{-1})		q_0 (mg.g^{-1})			SSE	
				Teórico		Experimental		
		L	NL	L	NL		L	NL
Cu^{2+}	2	0,326	1,0	21,960	10,430	20,260	134,027	0,07356

Fonte: adaptado de Sousa *et al.* (2010).

De posse dos valores de K_t e q_0 de cada adsorvato, é possível obter a massa total de adsorvente requerida para tratar um efluente em uma coluna, sob as mesmas condições, requerendo apenas a concentração de alimentação do adsorvato, a vazão diária e o volume de solução a ser tratada.

Tempo de Serviço versus *Profundidade do leito (Bed Depth-Service Time – BDST)*

Os dados coletados a partir de testes de laboratório e planta-piloto servirão de base para o projeto de uma coluna de adsorção em leito fixo em larga escala. Entre os vários parâmetros, a profundidade do leito necessária para um tempo de adsorção específica (tempo de serviço) antes da regeneração do adsorvente é um importante parâmetro. O modelo (BDST), proposto por Bohart e Adams (1920), que correlaciona o tempo de serviço com a profundidade do leito pode ser usado para estimar a profundidade do leito necessária para determinado tempo de serviço. Essa aproximação usa os dados de tempo de ruptura obtidos a partir de vários estudos de alturas (ou profundidades de leito).

O modelo proposto por Bohart e Adams (1920) é baseado na teoria da taxa de reação de superfície, que pode ser representada por (AYOOB; GUPTA; BHAKAT, 2007):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_b}-1\right)=\ln\left(e^{kN_0\,(x/V)}-1\right)-\mathrm{K}\,C_0\,t \qquad (6.18)$$

Onde

C_0: concentração inicial do soluto ($mg.L^{-1}$);
C_b: concentração no ponto de ruptura ($mg.L^{-1}$);
K: constante da taxa de adsorção ($L.mg^{-1}.h^{-1}$);
N_0: capacidade de adsorção ($mg.L^{-1}$);
x: altura de leito da coluna (cm);
V: velocidade de fluxo linear ($cm.h^{-1}$);
t: tempo de serviço da coluna sob as condições acima (h).

Pelo menos nove testes individuais de coluna devem ser feitos para coletar dados suficientes e necessários para utilizar a abordagem de Bohart-Adams. Entretanto, Hutchins (1973) propôs uma relação linear (t = a x + b) entre o tempo de serviço e a profundidade do leito, onde se considerou:

$$e^{kN_0(x/V)} \gg 1 \tag{6.19}$$

Rearranjando, temos

$$t = \frac{N_0}{C_0 V} x - \frac{1}{C_0 K} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \tag{6.20}$$

Onde

a: coeficiente angular $= \dfrac{N_0}{C_0 V}$

b: coeficiente linear $= \dfrac{1}{C_0 K} \ln\left(\dfrac{C_0}{C_b} - 1\right)$

Um dos problemas desse modelo é que a capacidade adsorvente do leito muda quando a altura do leito é alterada (KO *et al*., 2002). Ele também não prevê o comportamento do leito para sistemas multicomponente, onde o efeito competição está presente.

Fazendo a aplicação do modelo BDST para o mesmo sistema da Figura 6.4, obtêm-se os gráficos da Figura 6.8, onde foram plotados os tempos de ruptura e exaustão para cada altura de leito para cada íon

metálico (RAULINO *et al*., 2014). Aqui apenas duas alturas de leito foram realizadas, e o modelo só foi aplicado para fins didáticos. Conforme cita a literatura (MUHAMAD; DOAN; LOHI, 2010; SRIVASTAVA *et al*., 2008), no mínimo três alturas de leito devem ser realizadas para aplicação do modelo e obtenção de dados confiáveis.

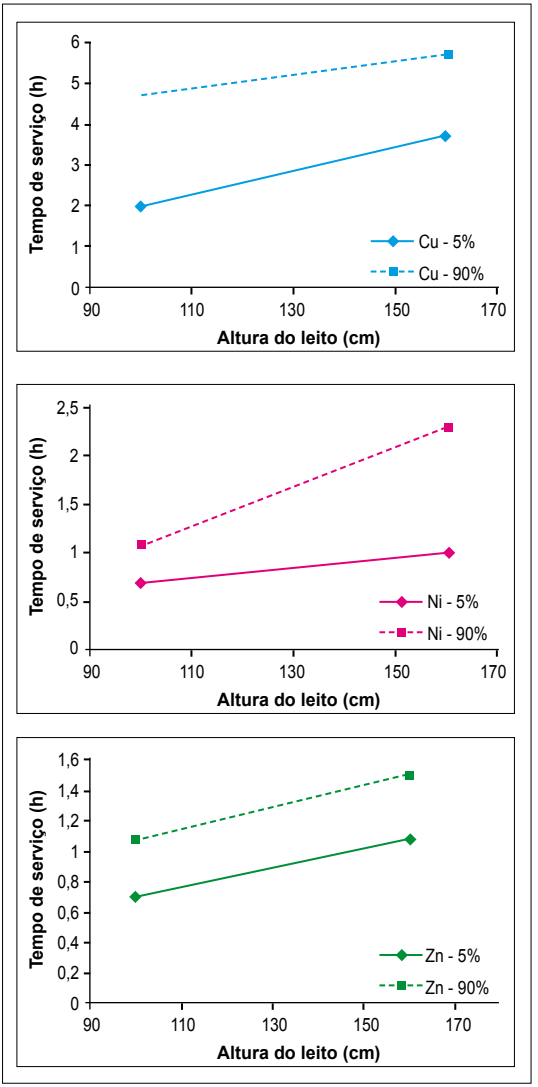


Figura 6.8 – Gráfico de BDST para os íons metálicos Cu^{2+}, Ni^{2+} e Zn^{2+} nas concentrações de ruptura de 5 e 90%. Condições: vazão volumétrica: 200mL.min^{-1}, solução multielementar C_0 ≈ 200mg.L^{-1}, pH = 4,8, altura de leito = 100 e 160cm e temperatura ambiente (28 ± 2 ºC)

Fonte: adaptado de Raulino (2011).

As equações relativas aos gráficos e os valores de N_0 e K obtidas a partir dos mesmos são listadas na Tabela 6.5 abaixo:

Parâmetros da coluna:

- Diâmetro – 6,2cm
- Altura – 100 ou 160cm
- Área da secção transversal – 30,2cm^2
- Velocidade de fluxo linear – 397,2cm.h

Tabela 6.5 – Equações relativas aos gráficos da Figura 6.6 e os valores de N_0 e K obtidos a partir das mesmas

Íon	5%	90%	N_0 (mg.L^{-1})	K (L.mg^{-1}.h^{-1})
Cu^{2+}	y = 0,0283 x – 0,833	y = 0,0167 x + 3,033	2198,7	- 0,018
Ni^{2+}	y = 0,005 x – 0,2	y = 0,0203 x + 0,9553	431,9	+ 0,0674
Zn^{2+}	y = 0,0063 x – 0,0667	y = 0,007 x + 0,38	454,7	- 0,28

Fonte: adaptado de Raulino (2011).

Devido às linhas dos gráficos de 5 e 90 % de saturação do leito para o íon zinco terem se apresentado praticamente paralelas, o cálculo da distância horizontal entre elas foi realizado da seguinte forma: obtêm-se os valores de x quando y = 0, e subtrai-se o valor de $x_{90\%}$ e $x_{5\%}$. Essa distância representa a altura da zona de troca ou da zona de transferência de massa, sendo encontrado o valor de 43cm para esse íon, corroborando com o valor teórico encontrado na Tabela 6.1. Para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+}, os valores encontrados foram 211cm e 87cm, diferente dos resultados da Tabela 6.1. Isso pode ser devido às retas não serem paralelas para esses dois metais, divergindo os resultados teóricos e experimentais. Nesse caso, mais estudos de altura de leito deveriam ter sido realizados, como citado anteriormente.

É importante mencionar que, neste capítulo, foram descritos, de forma breve e resumida, os principais tópicos e modelos mais conhecidos e utilizados na literatura para adsorção em coluna de leito fixo. A literatura mostra ainda muitos outros modelos e estudos mais específicos e complexos de tratamento de efluentes em coluna. O que foi apresentado neste capítulo reflete as considerações básicas necessárias para serem aplicadas ao desenvolver um trabalho acadêmico.

Referências

AFROZE, S.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptussheathiana bark biomass. *Research on Chemical Intermediates*, v. 42, n. 3, p. 2343-2364, 2016.

AKSU, Z. *et al*. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. *Water Research,* v. 36, n. 12, p. 3063-3073, 2002.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*, v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004.

AYOOB, S.; GUPTA, A. K.; BHAKAT, P. B. Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB). *Separation and Purification Technology,* v. 52, n. 3, p. 430-438, 2007.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 13 maio, 2011. Seção 1, p. 1.

BENSTOEM, F. *et al*. Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater–a meta-analysis of pilot-and large-scale studies. *Chemosphere,* v. 185, p. 105-118, 2017.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, v. 42, n. 3, p. 523-544, 1920.

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999.

GASPAR, A. T. F. S. *Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora.* 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2003.

GUPTA, V. K. *et al.* Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste management,* v. 17, n. 8, p. 517-522, 1998.

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). *Water research*, v. 34, n. 5, p. 1543-1550, 2000.

GREENWALD, M. J.; REDDING, A. M.; CANNON, Fred S. A rapid kinetic dye test to predict the adsorption of 2-methylisoborneol onto granular activated carbons and to identify the influence of pore volume distributions. *Water research*, v. 68, p. 784-792, 2015.

HUSSEIN, M. S.; AHMED, M. J. Fixed bed and batch adsorption of benzene and toluene from aromatic hydrocarbons on 5A molecular sieve zeolite. *Materials Chemistry and Physics*, v. 181, p. 512-517, 2016.

HUTCHINS, R. A. New method simplifies design of activated carbon systems. *Chemical Engineering*, v. 80, p. 133-138, 1973.

KO, D. C. K. *et a*l. Improved design and optimization models for the fixed bed adsorption of acid dye and zinc ions from effluents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, v. 77, n. 12, p. 1289-1295, 2002.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). *Journal of colloid and interface science*, v. 290, n. 1, p. 52-60, 2005.

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SARTRE DE VICENTE, ME Sastre. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated Sargassum muticum. *Journal of hazardous materials*, v. 137, n. 3, p. 1649-1655, 2006.

MOREIRA, S. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. *Quimica Nova*, v. 32, p. 1717-1722, 2009.

MOREIRA, S. A.; MELO, D. Q.; LIMA, A.C. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A.G.; OLIVEIRA, A. H. B.; NASCIMENTO, R.F. Removal of Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n.22, p. 10462-10475, 2016.

MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd^{2+} and Cu^{2+}. *Chemical Engineering Journal,* v. 158, n. 3, p. 369-377, 2010.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column. *Environmental science & technology*, v. 40, n. 12, p. 3996-4003, 2006.

ORTIZ, F. J. G.; RODRÍGUEZ, M. B.; YANG, R. T. Modeling of fixed-bed columns for gas physical adsorption. *Chemical Engineering Journal,* v. 378, n. 15, p.121985, 2019.

RAULINO, G. S. C. *Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde*. 2011. Dissertação (Mestra do em Engenharias Civil) – Departamento de Engenhatia Hidraúlica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. A. B.; LIMA, A. C. A.; MELO, D. Q.; OLIVEIRA, J. T.; NASCIMENTO, R. F. Treatment influence on green coconut shells for removal of metal ions: pilot-scale fixed-bed column. *Environmental Technology*, v. 35, p. 1711-1720, 2014.

RÉGUER, A. *et al.* Measurement and modelling of adsorption equilibrium, adsorption kinetics and breakthrough curve of toluene at very low concentrations on to activated carbon. *Environ. Technol*. v. 32, n. 1, p. 757-766, 2011.

SOUSA, F. W. *et al.* Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Química nova*, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

SOUSA, F. W. *et al.* Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of environmental management*, v. 91, n. 8, p. 1634-1640, 2010.

SOUSA NETO, V. de O., *et al.* Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Toxic Metal Ions for Wastewater Treatment. In: MU NAUSHAD., Z. A. A.-O. *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*. New York: Nova Science Publishers, v. 1, 2013. Cap. 1, p. 1-8.

SRIVASTAVA, V. C., *et al*. Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 5, p. 1603-1613, 2008.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 74, p. 25-48, 2017.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944.

THOMAS, H. C. Chromatography: a problem in kinetics. *Annals of the New York Academy of Sciences,* v. 49, n. 2, p. 161-182, 1948.

WORCH, E. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Walter de Gruyter, 2012. DOI: https://doi.org/10.1515/9783110240238.

KUPPUSAMY, V. *et al*. Continuous sorption of copper and cobalt by crab shell particles in a packed column. *Environmental technology*, v. 26, n. 3, p. 267-276, 2005.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized M. rouxii biomass. *Bioresource technology*, v. 78, n. 3, p. 243-249, 2001.

YAGHMAEIAN, K.; MOUSSAVI, G; ALAHABADI, A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH4Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. *Chemical Engineering Journal*, v. 236, p. 538-544, 2014.

Capítulo 7

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Giselle Santiago Cabral Raulino
Ari Clecius Alves de Lima
Carla Bastos Vidal
Diego de Quadros Melo
Ronaldo Ferreira do Nascimento

A aplicação de materiais adsorventes em processo de adsorção segue uma série de etapas dentre as quais podemos citar principalmente três:

Etapa 1 – Ensaios de laboratório: etapa de planejamento, síntese e condições operacionais que requerem menor quantidade de materiais adsorventes e maior capacidade de adsorção;

Etapa 2 – Ensaios em escala piloto: etapa que visa principalmente a modelar as condições operacionais para um "scale up";

Etapa 3 – Testes em escala real: etapa em que o material será testado em condições reais. Na maioria das vezes, os materiais desenvolvidos não chegam a esse ponto, devido a custos operacionais ou baixa capacidade de adsorção;

Essas etapas são apenas uma orientação para aqueles que desejam iniciar seus estudos em adsorção. As etapas não são necessariamente pré-requisitos umas das outras, podendo ser realizadas independentemente. A questão de segui-las relaciona-se principalmente aos

custos de se iniciar um trabalho nas etapas 2 ou 3. Trabalhar em escalas reduzidas de laboratório diminui os custos, e os ajustes necessários são mais fáceis e rápidos de se realizar. Além disso, a etapa 1 provê informações importantes para o desenvolvimento das etapas 2 e 3, além de servir como base para modelagens em larga escala, como visto em capítulos anteriores. A descrição do conteúdo deste capítulo está centrada principalmente nas etapas 1 e 2.

Os experimentos de adsorção realizados em escala de laboratório podem ser classificados basicamente em ensaios (ou processos) em batelada (banho finito) e ensaios em coluna de leito fixo ou expandido de fluxo contínuo. Nos ensaios em batelada, o material é colocado na alimentação, isto é, no início do processo, e, após algum tempo, retirado e analisado. O processo mais estudado utiliza um volume fixo de solução contendo o adsorvato com concentração variada, mantendo-se fixa a massa de adsorvente utilizada. A partir desses experimentos, relevantes informações de equilíbrio, cinética e termodinâmica são obtidas, as quais são fundamentais para descrição do processo de adsorção. Já nos ensaios em coluna, o volume de solução a ser tratada varia com o tempo. A concentração de alimentação de adsorvato permanece constante, resultando em elevada força motriz para uma massa fixa de adsorvente. É um sistema dinâmico em que o material adsorvente está confinado em uma coluna com dimensões conhecidas, e por ela é bombeada a solução a ser tratada.

Neste capítulo, veremos como são desenvolvidos os procedimentos experimentais de adsorção em batelada e leito fixo, assim como os possíveis problemas e soluções encontrados durante a realização dos experimentos de adsorção.

Ensaios de adsorção em batelada

Os experimentos em batelada são mais simples de serem realizados, dos quais é possível obter importantes informações para um experimento em coluna ou escala piloto. Esse tipo de processo (batelada) é mais utilizado para pequenas quantidades, e a decisão de manter um modo de adsorção batelada ou coluna em uma escala industrial está

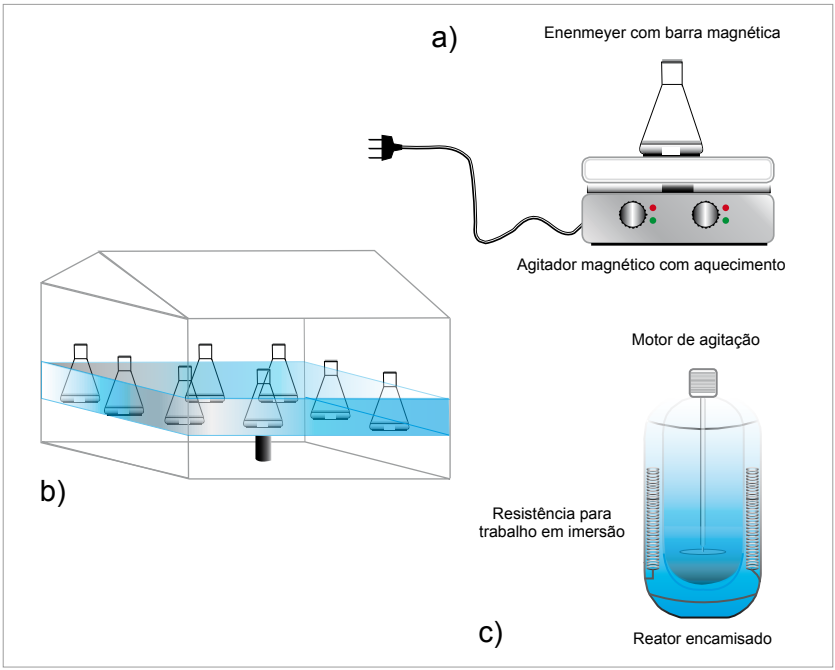
associada ao volume de solução a ser tratada e ao tempo de contato necessário ou disponível para o processo. Para grandes volumes e pequenos tempos de contato (hidráulico), o sistema em coluna é mais adequado. Um sistema de agitação em batelada, para grandes volumes, causa aumento demasiado nos custos de implementação.

A Figura 7.1 apresenta exemplos de arranjos experimentais para ensaios em batelada:

Sistema simples – faz-se o uso de poucos acessórios, tais como um erlenmeyer e um agitador magnético (a),

Sistema completo – faz-se o uso de um banho termostático agitado (b) ou um reator de batelada encamisado (c) (VIDAL *et al.,* 2011; MOURA *et al.,* 2011; NETO *et al.,* 2011; VIDAL *et al.,* 2012; LIMA *et al.,* 2012; MELO *et al.,* 2013).

Figura 7.1 – Tipos de ensaio batelada: ensaio em agitador magnético (a), ensaio com banho termostático agitado (b), ensaio em reator batelada encamisado (c)



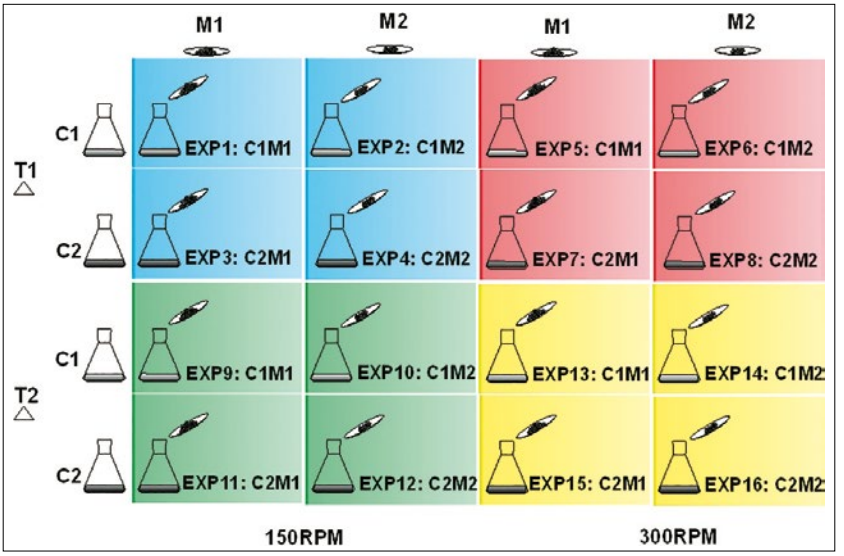
Fonte: elaborada pelos autores.

As principais variáveis estudadas nos processos em batelada são temperatura, massa do adsorvente, concentração do adsorvato e velocidade de agitação. Para processos de adsorção em que o adsorvato se encontra na fase líquida, o pH da solução também constitui importante parâmetro na determinação das condições experimentais ótimas para os estudos de cinética e equilíbrio. Outra variável que pode ser incluída nessa etapa dos ensaios de adsorção é a granulometria do adsorvente, ou seja, o tamanho das partículas utilizadas no estudo. Essa variável está intimamente relacionada com a área superficial. Como foi visto no capítulo 1, geralmente quanto maior a área superficial do adsorvente, maior a capacidade de adsorção do mesmo. Assim, essa variável pode também constituir importante parâmetro de processo nos ensaios de adsorção.

O esquema da Figura 7.2 representa um ensaio de adsorção com 16 experimentos, sendo estudadas 4 variáveis em dois níveis, ou seja, dois valores. As variáveis e os níveis escolhidos são temperatura (T1 e T2); concentração do adsorvato (C1 e C2); massa do adsorvente (M1 e M2) e agitação em rotações por minuto (150RPM e 300RPM). No experimento 1 (EXP1), uma massa M1 de adsorvente é pesada, e a ela é adicionado um volume fixo de solução contendo adsorvato na concentração C1 em um frasco, que pode ser um erlenmeyer, por exemplo. Esse frasco é então colocado sob agitação a 150RPM na temperatura T1 por um tempo longo o suficiente a fim de garantir que o equilíbrio entre as fases seja atingido. Esse tempo de equilíbrio pode ser estimado e extrapolado a partir de dados da literatura. Por exemplo, o tempo de equilíbrio para adsorção de íons metálicos em materiais lignocelulósicos é relativamente curto, variando de minutos a poucas horas (em geral, menos de 24h) (SOUSA *et al.,* 2010; NETO *et al.,* 2011; MELO *et al.,* 2014; RAULINO, 2016). Após esse tempo, mede-se a concentração final de adsorvato na fase fluida e, consequentemente, a capacidade de adsorção. Já no experimento 2 (EXP2), uma massa M2 de adsorvente é pesada, e a ela é adicionado um volume fixo de solução contendo adsorvato na concentração C1 em outro frasco. Esse frasco é também colocado sob agitação a 150RPM e temperatura T1 por um tempo longo o suficiente a fim de garantir que o equilíbrio entre as fases seja atingido. Ou seja, nesse segundo experimento, a única variável alterada em re-

lação ao experimento 1 foi a massa de adsorvente. Realiza-se sucessivamente cada experimento alterando as condições predeterminadas pelo esquema, obtendo-se as capacidades de adsorção para cada um.

Figura 7.2 – Esquema de ensaios de adsorção em batelada



Fonte: elaborada pelos autores.

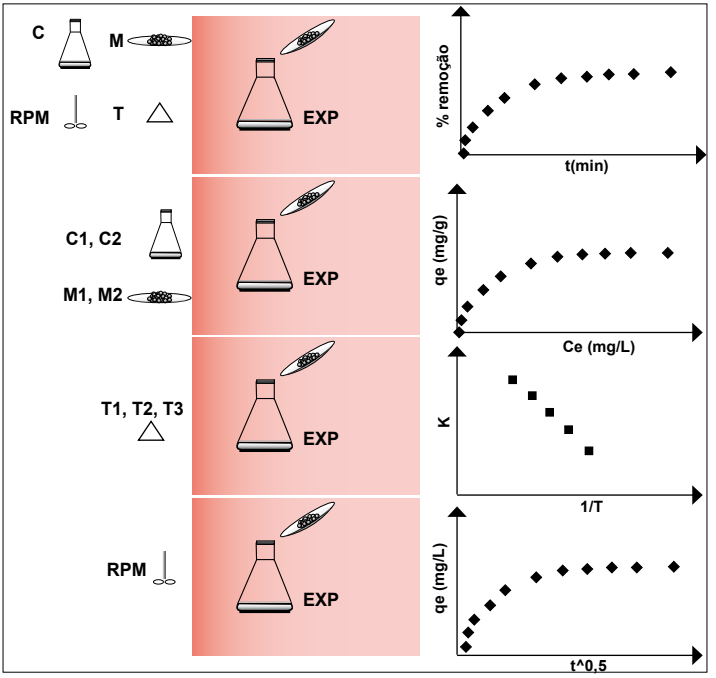
Podemos observar que, para cada valor de cada variável estudada, há uma combinação com cada valor de todas as outras variáveis estudadas. Por exemplo, para dada massa M1, são realizados ensaios nas duas concentrações estudadas, C1 e C2, nas duas temperaturas estudadas, T1 e T2, e nas duas velocidades de agitação estudadas, 150 e 300RPM. Assim, dentro da faixa de valores estudada, pode-se obter uma visão geral do comportamento do processo adsortivo e as condições ótimas, isto é, os valores das variáveis em que se obtêm as maiores capacidades de adsorção, para os ensaios de cinética e equilíbrio.

É importante esclarecer que as variáveis a serem estudadas dependem das condições operacionais disponíveis, das características do adsorvente e adsorvato e dos objetivos a serem alcançados no estudo. Para íons metálicos em meio aquoso, por exemplo, pHs elevados levam

à precipitação desses íons na forma de hidróxidos, conduzindo a faixa de estudo para valores de pHs entre ácidos e neutros.

A Figura 7.3 apresenta uma sequência com variáveis e possíveis informações que podem ser obtidas de experimentos de adsorção. Em (a), podemos obter o tempo de equilíbrio e o percentual de remoção. Em (b), como visto anteriormente, podemos encontrar as taxas de reação variando a concentração (C) e mantendo a massa (M) fixa. Mantendo C fixa e variando M, por meio do experimento representado em (c) e utilizando a equação de Arrhenius, é possível estimar a energia de ativação e os parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibbs, entalpia e entropia de adsorção. Com o ensaio realizado em D, é possível verificar a influência da difusão através do filme.

Figura 7.3 – Esquema 2 de experimentos de cinética de adsorção



Fonte: elaborada pelos autores.

Experimentos de cinética de adsorção

Para a realização de experimentos de cinética, faz-se o uso de frascos (de preferência, fechados), contendo massa fixa de adsorvente. A esse frasco é adicionado um volume fixo de solução, contendo o adsorvato em determinada concentração. O pH e a rotação, ou velocidade de agitação, também devem ser otimizados e mantidos constantes. A partir do experimento pronto, pode-se realizar a etapa seguinte de dois modos, que dependerão da técnica de análise a ser utilizada na determinação da concentração do adsorvato.

No primeiro modo, o experimento é realizado em apenas um recipiente (para o caso de duplicata, dois recipientes) onde as alíquotas do sobrenadante são coletadas em intervalos de tempo pré-determinados. Aqui se deve ter cuidado, pois, se o volume da alíquota for muito grande, o volume ao final do experimento de cinética será diferente do volume inicial. Por exemplo, se num experimento de cinética de adsorção de íons metálicos, forem misturados 50mL de solução e 1g de adsorvente, serão necessários, para ponto de coleta, no mínimo, 4mL (sem diluição) para análise do íon metálico por espectrometria de absorção atômica com chama. Se forem escolhidos 10 intervalos de tempo, o volume final retirado será de 30mL, e, no final, o experimento será diferente do inicial, tornando inviável seguir esse modo de operação. No caso de um adsorvato cuja quantificação seja feita por injeção direta em um sistema cromatográfico (ex. cromatografia gasosa) cuja ordem de volume para análise é de μL, existe essa possibilidade.

No segundo modo, será colocado um frasco para cada tempo de coleta. Assim, se forem escolhidos 10 tempos para o estudo de cinética, serão necessários 10 frascos. Por exemplo, para os tempos escolhidos de 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 1140 min, o procedimento adotado é como o que se segue. É colocado um frasco contendo a mesma massa de adsorvente e volume de solução, com determinada concentração de adsorvato. Em 10 min, realiza-se a coleta da alíquota do primeiro frasco. Em 30 min, no segundo frasco e assim por diante. A concentração de adsorvato é analisada para cada alíquota coletada e calculada a capacidade de adsorção para cada tempo estudado. Plota-se

um gráfico de q (mg ou mmol.L^{-1}) pelo tempo, determina-se assim o tempo para se atingir o equilíbrio de adsorção.

Alguns cuidados devem ser observados em experimentos de cinética de adsorção. Depois de decorrido o tempo predeterminado do experimento, a alíquota da solução de adsorvato a ser analisada deve ser imediatamente separada do material adsorvente para evitar que o processo adsortivo continue ocorrendo e o resultado seja enganoso. Outro detalhe importante é que, se a cinética for muito rápida, devem ser escolhidos intervalos de tempo menores, a fim de verificar o comportamento cinético entre adsorvente e adsorvato nas etapas iniciais.

A concentração inicial do adsorvato é um parâmetro que interfere na cinética de adsorção. Isso se deve ao aumento no gradiente de concentração do adsorvato que força a migração deste de um ambiente mais concentrado para um mais diluído. Em termos de adsorção, isso significa um aumento na difusão do adsorvato nos poros do adsorvente, conduzindo a um maior tempo para que o equilíbrio seja atingido. Assim, sugere-se que os estudos de cinética de adsorção sejam realizados em concentrações iniciais de adsorvato diferentes para que seja verificado o tempo de equilíbrio em altas concentrações.

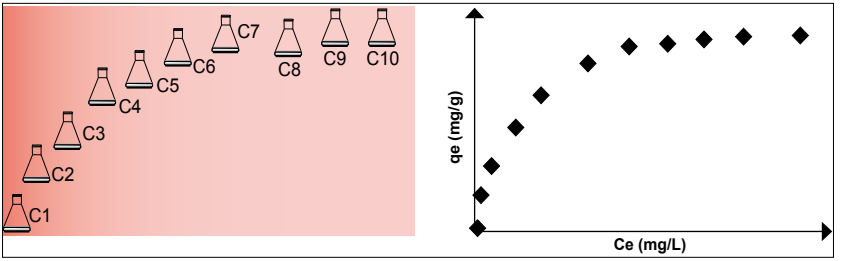
Aos dados obtidos experimentalmente nos ensaios de cinética de adsorção podem ser aplicados modelos, conforme visto no Capítulo 3, com a finalidade de explicar o comportamento cinético e o mecanismo do processo estudado.

Experimento de isotermas de adsorção

Para realização de estudo de isotermas de adsorção, o procedimento será semelhante ao estudo de cinética. Adiciona-se uma massa fixa de adsorvente em frascos com volume fixo de solução contendo o adsorvato. Enquanto no estudo de cinética, estuda-se a variação da capacidade de adsorção em função do tempo, no estudo de isoterma de equilíbrio é estudada a variação da capacidade de adsorção em função da concentração inicial do adsorvato. Assim, em cada frasco, é adicionada uma concentração diferente de adsorvato. A agitação, o tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente e a temperatura previamente determinadas, como foi visto nas seções anteriores, devem ser mantidos cons-

tantes. Após o tempo de contato determinado, faz-se a determinação da concentração do adsorvato de cada frasco. A partir dos resultados, plota-se um gráfico relacionando a concentração do adsorvato na fase líquida (concentração de adsorvato na solução) e na fase sólida (capacidade de adsorção), como na Figura 7.4. Por meio de experimentos de isotermas de adsorção, é possível obter a capacidade máxima de adsorção. Se for observado nos primeiros ensaios que a temperatura é um parâmetro que pode influenciar na capacidade máxima de adsorção do material em estudo, a obtenção de isotermas de equilíbrio em diferentes temperaturas pode ser interessante na perspectiva de se verificar como a interação adsorvente-adsorvato se comporta com a temperatura.

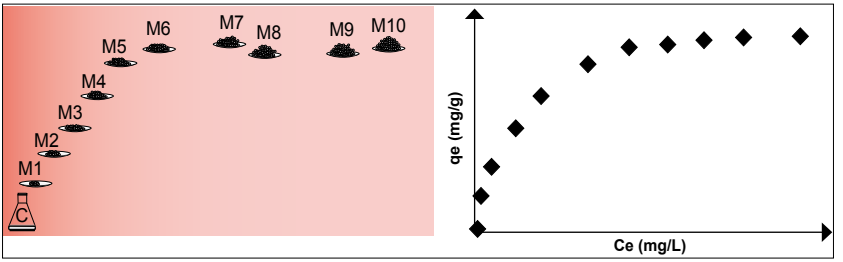
Figura 7.4 – Esquema de ensaio de isoterma de adsorção



Fonte: elaborada pelos autores.

O pesquisador também pode realizar um estudo de isoterma variando a massa de adsorvente no lugar da concentração do adsorvato, sendo o procedimento experimental realizado de forma análoga ao descrito acima. Experimentos de dosagem do adsorvente (Figura 7.5) têm por objetivo verificar se, com o aumento da dosagem do adsorvente, é possível remover o adsorvato (poluente) para níveis aceitáveis de concentração, isto é, aos valores exigidos pela legislação vigente.

Figura 7.5 – Esquema de ensaio de dosagem de adsorvente



Fonte: elaborada pelos autores.

Adsorção em leito fixo

Processos em batelada, apesar de constituírem etapa importante nos estudos de adsorção, apresentam algumas desvantagens tecnológicas e altos custos operacionais (para o transporte contínuo das partículas sólidas) em relação aos processos contínuos. Os processos contínuos, por sua vez, envolvem fluxo contínuo de massa (no caso, de adsorvato) através do sistema, a uma taxa constante em relação ao tempo em qualquer ponto do sistema, sendo frequentemente utilizada em processos em larga escala. Essa técnica é frequentemente mais econômica e consiste basicamente em passar a solução contendo o adsorvato em presença de um leito contendo os sólidos adsorventes (TREYBAL, 1955).

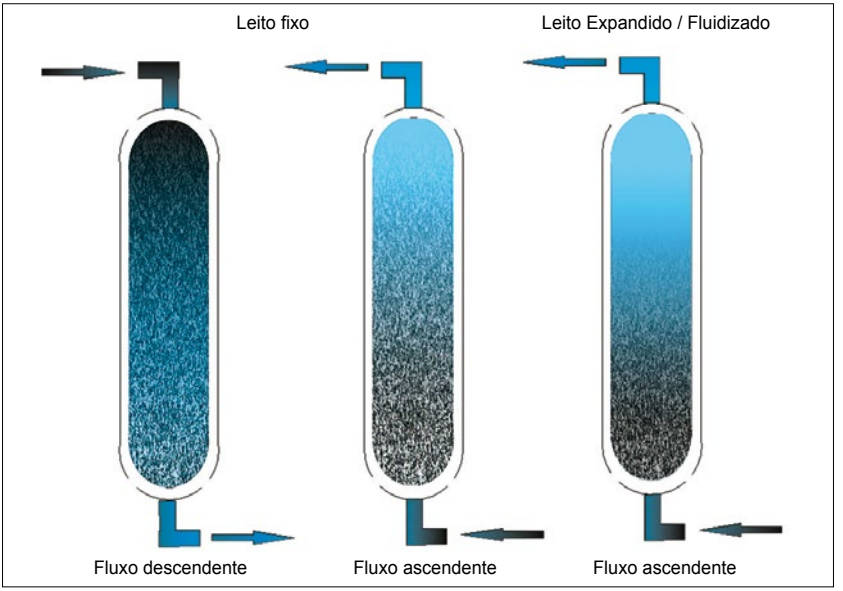
De forma geral, os estudos de adsorção em leito fixo são realizados num sistema constituído basicamente de um recipiente contendo a solução a ser tratada, uma bomba peristáltica para controle de vazão e uma coluna preenchida com o material adsorvente e malhas nas extremidades da coluna para evitar flutuações do material, conforme Figura 6.1 (Capítulo 6).

Caso não se tenha um sistema desses ainda em laboratório, ele pode ser montado de forma simples, a partir de materiais que podem ser encontrados facilmente. Os recipientes e as colunas podem ser de vidro ou plástico. Deve-se ter cuidado apenas com as conexões para evitar vazamentos. O uso de uma bomba de qualidade é imprescindível. Geralmente bombas peristálticas são as mais utilizadas, devido à esta-

bilidade ao longo dos experimentos. Com o sistema montado, vamos às variáveis e aos parâmetros operacionais.

A adsorção em leito fixo pode ser ascendente ou descendente (Figura 7.6 (a)), enquanto que a adsorção em leito expandido/fluidizado é realizada em fluxo ascendente (Figura 7.6 (b)). Para o caso de estudos de adsorção de coluna em leito fixo, a operação mais indicada é em fluxo ascendente, principalmente para evitar compactação do leito ou caminhos preferenciais. Esse modo de operação também é bastante utilizado em ciclos de regeneração.

Figura 7.6 – Esquema de coluna de adsorção em fluxo descendente e ascendente



Fonte: elaborada pelos autores.

Ensaios de coluna em leito expandido/fluidizado são mais utilizados em sistemas nos quais a diminuição do tamanho de partícula pode gerar problemas operacionais. A diminuição do raio da partícula produz uma contração do leito fluidizado, partículas não saturadas permanecem no topo do leito, e um gradiente de densidade aparece ao longo da coluna, que conduz a uma estabilização do leito fluidizado (MENOUD;

CALVIN; RENKEN, 1998). Nesse tipo de leito, deve haver equilíbrio entre o peso da partícula e o empuxo, para que a partícula não saia do leito. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura são ensaios de colunas em leito fixo (MCCOY; LIAPIS, 1991; MOWLA; KARIMI; SALEHI, 2013; AUTA; HAMEED, 2013; ACHEAMPONG *et al.,* 2013; SOUSA *et al.,* 2010), mas também existem aplicações em leito fluidizado (TSIBRANSKA; HRISTOVA, 2010).

Neste capítulo, abordaremos apenas adsorção em leito fixo.

Curva de ruptura (breakthrough)

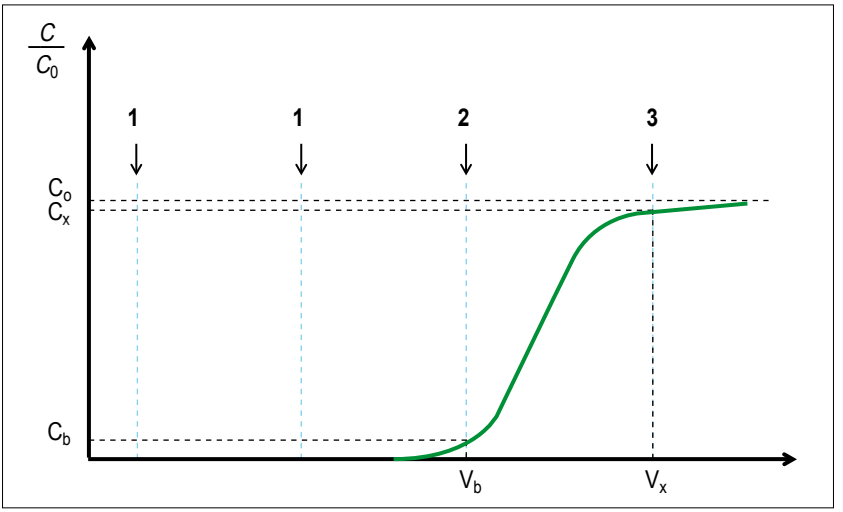
A curva de ruptura é obtida quando uma solução contendo inicialmente um adsorvato (a ser recuperado) é posta em contato (de modo contínuo) com um leito de adsorvente previamente livre de adsorvato. Subsequentemente a concentração do adsorvato é determinada na saída do leito, em função do tempo ou volume. O gráfico da concentração (C/C_0) *versus* tempo ou volume gera uma curva da forma mostrada na Figura 7.7 denominada de curva de ruptura (*breakthrough curve*).

A leitura técnica da curva de ruptura (Figura 7.7) indica que inicialmente a massa de adsorvente superior do leito (para fluxo descendente), adsorve o adsorvato da solução rapidamente, reduzindo a sua concentração na saída da coluna. A distribuição de adsorvato no leito é indicada pelo deslocamento das linhas verticais (1, 2 e 3). No início, o efluente no fundo do leito está praticamente livre de adsorvato (primeira linha 1). Nessa situação, a camada superior do leito está praticamente saturada, e a adsorção ocorre em uma zona de adsorção relativamente estreita, onde a concentração do adsorvato muda rapidamente.

Em uma segunda etapa, caracterizada pela segunda linha vertical 1, parte do leito já está saturada com o adsorvato, porém a concentração no efluente é ainda substancialmente zero. Na situação caracterizada pela linha 2, a zona de adsorção alcança a parte inferior do leito, e a concentração do adsorvato no efluente aumenta sensivelmente. O sistema inicia a ruptura (*breakthrough*), ao passo que, na situação final (linha 3), a concentração do adsorvato no efluente aumenta rapidamente quando a zona de adsorção passa através do fundo do leito e a concentração final do adsorvato (C_x) iguala-se ao valor da concentração na

solução inicial (C_0). Prosseguindo com o escoamento, para propósitos práticos, o leito está em equilíbrio com a solução alimentadora.

Figura 7.7 – Esquema de uma curva de ruptura (*breakthrough*)



Fonte: elaborada pelos autores.

A taxa de remoção e o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de adsorvato na alimentação e a altura do leito de adsorvente contribuem para a forma da curva de ruptura (*breakthrough*). Geralmente, o tempo de ruptura tende a diminuir com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do adsorvato na alimentação.

Como obter uma curva de ruptura (breakthrough curve)

Para entender como se obtém uma curva de ruptura, vamos descrever um procedimento experimental, onde uma coluna de PVC de 100cm de comprimento e 6,2cm de diâmetro foi preenchida com uma massa de 402g de material adsorvente (no caso, o pó de casca de coco), para remoção de íons cobre em solução. Os parâmetros

físicos do adsorvente e algumas propriedades da coluna estão descritos na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Parâmetros físicos do material adsorvente e do sistema de coluna

Propriedade	Pó da casca de coco verde
Diâmetro da coluna (d_L) (cm)	6,2
Comprimento do leito (cm)	100
Área total da coluna (cm^2)	2007,15
Volume da coluna vazia (V_L) (cm^3)	3017,54
Massa de adsorvente na coluna (g)	402
Densidade aparente (ρ_{ap}) (g cm^{-3})	0,188
Densidade de empacotamento (ρ_E) (g cm^{-3})	0,133
Volume de partículas (V_{ap}) (cm^3)	2138,29
Porosidade do leito (ε)	0,292

Fonte: Raulino (2011).

O Capítulo 6, que descreve a adsorção em leito fixo, mostra como obter alguns desses parâmetros. O sistema montado é similar ao da Figura 6.1, do Capítulo 6. A solução é bombeada do recipiente contendo a solução a ser tratada até a coluna por uma bomba peristáltica em fluxo ascendente, ou seja, entra na parte inferior da coluna e é coletada na parte superior. Para essa coluna, vamos usar uma vazão de 200mL. min^{-1}, solução sintética contendo íons cobre (adsorvato) na concentração inicial de 100mg.L^{-1} e pH inicial da solução igual a 5,0. Este último parâmetro deve ser mantido constante durante o experimento, mas, dependendo da natureza do adsorvato e do adsorvente, o pH das soluções que serão coletadas na saída da coluna pode variar.

Depois de o sistema estar montado e do início do bombeamento da solução até a coluna, com os parâmetros acima estabelecidos, dá-se início às coletas na saída da coluna da solução tratada. No caso do uso de bombas peristálticas, se não se tem conhecimento da sua relação vazão e rotações por minuto (RPM), pode-se fazer um teste prévio usando água destilada, a fim de estabilizar a vazão e obter essa correlação. A medida da vazão pode ser realizada com o auxílio de uma

pequena proveta e um cronômetro, em que se mede o tempo que leva para que a proveta seja preenchida até certa marcação do volume. Lembrando que a vazão é a relação entre o volume e o tempo. Se o volume a ser tratado for grande, podem ser coletados volumes fixos de alíquotas em intervalos de tempo predeterminados. Por exemplo, no sistema em estudo, tinha-se cerca de 100L de solução a ser tratada e optou-se por coletar alíquotas de 50mL a cada 10 minutos. Mas, se o volume a ser tratado é pequeno, assim como a coluna, o trabalho deverá ser feito com uma vazão bem mais baixa, sendo coletados volumes menores. Sousa *et al.* (2010) usaram vazões de 2 – 15mL.min^{-1}, altura do leito de 10cm e concentração inicial dos adsorvatos (íons metálicos) de 100mg.L^{-1} para tratar volumes de até 1L de solução. Nesse estudo, os autores realizavam coletas de 10mL na saída da coluna das alíquotas a serem analisadas. Deve-se ter em mente também que esse volume a ser coletado na saída da coluna dependerá da técnica de análise dos adsorvatos nas alíquotas coletadas. Por exemplo, para análise de íons metálicos por espectrofotometria de absorção atômica, dependendo do equipamento, claro, necessita-se de um volume mínimo de 3mL, sem contar diluições e perdas.

Depois das coletas realizadas e as análises das alíquotas feitas, plota-se um gráfico de C/C_0 (concentração final dividida pela inicial) em cada ponto coletado *versus* tempo ou volume, obtendo algo similar à Figura 7.7.

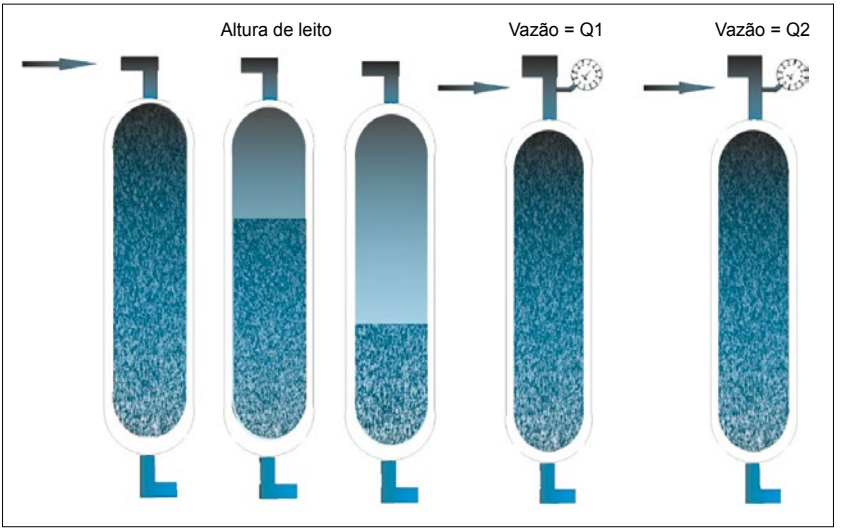
É importante que, ao realizar um experimento de adsorção em coluna de leito fixo, o ponto de exaustão seja atingido, ou que pelo menos sejam obtidos resultados próximos a ele. Só assim será possível calcular os parâmetros relacionados à zona de transferência de massa e aplicar modelos, bem como prever o comportamento da coluna em escalas maiores.

Existem muitas variáveis que podem ser avaliadas em estudos de adsorção em coluna, como vazão, altura de leito, diâmetro da coluna, concentração inicial do adsorvato, presença de outras substâncias, porosidade do leito, massa de adsorvente etc. Contudo, as quatro primeiras são as mais estudadas na literatura. Vejamos a seguir a importância de cada uma delas.

Vazão, altura de leito e diâmetro da coluna

Na Figura 7.8 (a), pode ser visto um esquema de estudo em coluna em que a altura de leito varia, e na Figura 7.8 (b) a vazão varia.

Figura 7.8 – Esquema de estudo em coluna: (a) altura de leito e (b) vazão



Fonte: elaborada pelos autores.

A variação da vazão em um sistema de leito fixo adsorvente está relacionada ao tempo de contato, ou tempo de detenção hidráulica (TDH), entre o adsorvente e o adsorvato. O TDH é a razão entre o volume da coluna e a vazão que está sendo operada. Quanto maior a vazão, menor será o TDH e vice-versa. Em uma aplicação real, a vazão não pode ser nem muito baixa, a ponto de tornar-se o tratamento inviável devido ao tempo prolongado; nem muito alta, a ponto de não permitir contato suficiente entre o adsorvente e adsorvato, diminuindo assim o tempo de serviço da coluna. Cooney (1999) cita que valores de TDH entre 15 e 30min são usuais em operações reais. Caso a bomba peristáltica utilizada informe apenas as rotações por minuto, pode-se medir a vazão com uma proveta e um cronômetro. Quando se deseja utilizar o TDH como parâmetro para determinar qual será estudada, a vazão dependerá do volume da coluna. Por exemplo, para uma coluna de 6,2cm

de diâmetro (raio r = 3,1cm) e 100cm de altura (h) (considerando-se que ela esteja totalmente preenchida e as conexões não entrem nessa medição da altura), o volume da coluna será:

$$V = \pi\, r^2\, h \quad \therefore \quad V = 3{,}14 * 3{,}1^2 * 100 = 3017{,}54\ cm^3$$

Para um TDH de 15min, a vazão necessária será:

$$TDH = \frac{V(mL)}{Q\ (mL\ min^{-1})} \rightarrow 15 = \frac{3017{,}54}{Q} \rightarrow Q = 201\ mL\ mim^{-1}$$

Assim uma vazão de aproximadamente 200mL.min^{-1} seria necessária para se ter um TDH de 15min em uma coluna nas especificações acima.

As mesmas considerações feitas para a vazão podem ser aplicadas para a altura de leito e diâmetro da coluna, pois esses três parâmetros operacionais estão intrinsecamente relacionados ao TDH. Esses dois últimos parâmetros citados são de suma importância no estudo de adsorção em leito fixo, pois dão previsões acerca do comportamento em escala real de um leito adsorvedor por meio dos modelos citados no Capítulo 6, além de outros presentes na literatura. Sugerimos também que, no mínimo, três valores de cada variável sejam estudados, possibilitando melhor previsão do funcionamento do leito adsorvente.

Porosidade

Ao se variar a vazão, a altura do leito e o diâmetro da coluna, é interessante que a porosidade do leito seja mantida constante para fins de comparação. No Capítulo 6, a Equação 6.16 mostra como é determinada a porosidade do leito. Especificando-se um valor de porosidade, é possível determinar quais os valores de massa de adsorvente devem ser estudados, para cada vazão, altura de leito e diâmetro especificados. Por exemplo, à coluna citada anteriormente (D.I. = 6,2cm e h = 100cm), é adicionada uma massa de 402g de um adsorvente cuja densidade aparente é 0,188g.cm^{-3} e densidade de empacotamento é 0,133g.cm^{-3} (o

Capítulo 6 também apresenta como obter esses parâmetros pela Equação 6.1). A porosidade do leito encontrada foi de 0,292. Se dobrarmos o comprimento da coluna, qual será a massa que deve ser adicionada para que a porosidade permaneça a mesma?

Pela Equação 6.2 (Capítulo 6), temos:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L}$$

Como a densidade aparente é constante, o valor a ser variado será a densidade de empacotamento. Como queremos que esse valor também seja constante, usaremos sua fórmula para calcularmos a massa necessária para essa nova altura de leito. O novo volume será:

$$V = \pi\, r^2\, h \quad \therefore \quad V = 3{,}14 * 3{,}1^2 * 200 = 6035{,}08\ cm^3$$

A partir da densidade de empacotamento, calculamos então a nova massa para a nova altura de leito.

$$\rho_\varepsilon = \frac{ML}{VL} \ \therefore\ 0{,}133\ \text{g.cm}^{-3} = \frac{M_L}{6035{,}08\ cm^3} \rightarrow M_L = 802{,}6\ g$$

É importante salientar que, quanto maior a porosidade do leito, maior será o volume vazio e menor o número de sítios adsorventes. Assim, quanto menor for a porosidade do leito, mais sítios adsorventes estarão disponíveis e, possivelmente, melhor será a remoção do adsorvato. É preciso cuidado para não se confundir porosidade do leito com porosidade da partícula. Em estudos de adsorção, quanto mais porosa é a partícula, ou seja, quanto mais poroso é o adsorvente, em geral, melhor é a capacidade de adsorção. Já no caso de porosidade do leito, a situação é inversa, pois ocorre aumento de espaços vazios dentro da coluna.

Concentração inicial do adsorvato e substâncias interferentes

A concentração inicial do adsorvato é um parâmetro que permitirá saber o tempo de serviço da coluna. Quanto maior a concentração inicial do adsorvato, mais rapidamente a coluna será saturada e menor

será o seu tempo de serviço. A determinação da concentração inicial do adsorvato também dependerá do efluente real que se deseja tratar, pois, a partir dele, é que serão determinados os parâmetros de trabalho. Assim, tomemos como exemplo, um efluente de certa indústria fictícia que contém íons cobre (Cu^{2+}) na concentração de 20mg.L^{-1} e uma vazão (Q) diária de 100L.dia^{-1}. Suponha que essa indústria deseja utilizar a coluna citada acima preenchida com 1000g de material adsorvente, cuja capacidade de adsorção em dadas condições seja de 80mg.g^{-1}. Qual será então o tempo de serviço da coluna?

Para responder a essa questão, primeiramente devemos calcular a concentração de íon cobre despejada diariamente:

$$C_{Cu} \times Q = 20\ mg\ L^{-1} \times 100\ L\ dia^{-1} = 2000\ mg\ dia^{-1}$$

Calcula-se, então, a capacidade total da coluna na remoção de cobre:

$$q_{total} = q \times m = 80\ mg\ g^{-1} \times 1000\ g = 80000\ mg\ de\ Cu$$

Divide-se, então, a capacidade total de remoção da coluna pela concentração de cobre diária:

$$Tempo\ de\ serviço = 80000\ mg\ de\ Cu \div 2000\ mg\ dia^{-1} = 40\ dias$$

Portanto, somente após 40 dias, seria necessária a troca da coluna por uma nova.

O último parâmetro que abordaremos aqui será a presença de substâncias interferentes. Muitos íons, como cianeto, hidroxila em excesso, podem levar a complexação ou precipitação de íons metálicos em solução. No caso de compostos orgânicos, a presença de sais inorgânicos pode aumentar a adsorção dos orgânicos no carvão, por exemplo. Esse parâmetro depende tanto da natureza do adsorvato quanto da do adsorvente, assim como de cada sistema em estudo.

Claro que as considerações e os cálculos aqui realizados são simplórios e servem apenas para estimar alguns parâmetros da coluna. Em escala real, vários processos devem ser levados em consideração. Por

exemplo: a vazão horária é constante? A concentração do poluente é constante? Há outros íons presentes em solução que possam competir com os sítios ou agentes complexantes? Qual o pH da solução? Tudo isso deve ser levado em consideração, e, por isso, muitos trabalhos só tratam de adsorção em escala de laboratório, ou no máximo escala piloto.

Referências

ACHEAMPONG, M. A. *et al*. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 841-848, 2013.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 105, p. 199-206, 2013.

LIMA, A. C. A. *et al*. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186, p. 274-284, 2012.

MCCOY, M. A.; LIAPIS, A. I. Evaluation of kinetic models for biospecific adsorption and its implications for finite bath and column performance. *Journal of Chromatography*, v. 548, p. 25-60, 1991.

MELO, D. Q. *et al*. Adsorption Equilibria of Cu^{2+}, Zn^{2+}, and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 58, n. 3, p. 798-806, 2013.

MELO, D. Q. *et al*. Removal of Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, and Pb^{2+} ions from aqueous solutions using tururi fibers as na adsorbent. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 20, p. 1-12, 2014.

MENOUD, P.; CALVIN, L.; RENKEN, A. Modelling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 37, p. 89-101, 1998.

MOURA, C. P. *et al*. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene)from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science,* 363, p. 626-634, 2011.

MOWLA, D.; KARIMI, G.; SALEHI, K. Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of oil from salty waters in a fixed bed of commercial. *Chemical Engineering Journal*, v. 218, 2013.

NETO, V. O. S. *et al*. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper(II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studie. *Bioresources and technology,* p. 3376-3395, 2011.

RAULINO, G. S. C. *Biossorção em sistema multielementar dos íons Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa usando a vagem seca do feijão (Phaseolus vulgaris L.) modificada: otimização usando planejamento fatorial*. 2016. 164 f. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) – Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

RAULINO, G. S. C. *Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde*. 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SOUSA, F. W. *et al*. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management,* v. 91, p. 1634-1640, 2010.

TREYBAL, E. R. *Mass-transfer operations*. New York: McGraw-Hill, 1955.

TSIBRANSKA, I.; HRISTOVA, E. Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,* v. 49, p. 1122-1127, 2010.

VIDAL, C. B. *et al*. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 357, p. 466-473, 2011.

VIDAL, C. B. *et al*. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of Environmental Management*, v. 112, p. 178-185, 2012.

Capítulo 8

FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Ari Clecius Alves de Lima
Breno Aragão dos Santos
Diego de Quadros Melo
Carla Bastos Vidal
Giselle Santiago Cabral Raulino
Ronaldo Ferreira do Nascimento

A matemática serve como ponto de partida na utilização de ferramentas estatísticas. Sem os conhecimentos básicos, é difícil e, às vezes, impossível interpretar os dados de uma pesquisa. O conhecimento de estatística permite ao usuário, de maneira prática, escolher e utilizar um *software* estatístico adequado de acordo com a sua necessidade. Este capítulo dará algumas noções de análise de regressão e planejamento de experimentos. Para estudos mais aprofundados, recomenda-se a leitura das literaturas especializadas (BATES; WATTS, 1988; DRAPER; SMITH, 1998; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003; SEBER; WILD, 2003; MONTGOMERY; PECK; VINING, 2006; TEÓFILO; FERREIRA, 2006; RODRIGUES; IEMMA, 2009; CORNELL, 2011).

A utilização de ferramentas estatísticas é muito importante na etapa de coleta de dados (amostragem), tratamento de dados e inferência. A escolha de um bom *software* também ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Existem no mercado muitos *softwares* comerciais e gratuitos. Na maioria das vezes, o pesquisador não possui a disponibilidade de um *software* estatístico (a licença) e deve optar entre comprá-lo ou usar uma versão gratuita. Os preços de excelentes versões comerciais, SAS, SPSS, Statistica, Unscranbler, Stata, Origin, Minitab, Pirouett, MODDE, variam de acordo com os pacotes oferecidos. Apesar de não serem um *software* estatístico, as planilhas do Microsoft Excel também são usadas para muitas aplicações.

Entre as versões gratuitas, existem algumas tão boas quanto as comerciais, tais como Octave, Scilab, R Project, Portal Action. Destes, o R Project (um *software* de código aberto) se destaca pelo material disponível para consulta, para o qual foi criada uma revista especializada *The R Journal*. Além disso, é compatível com várias plataformas, possui *link* com as linguagens de programação C, C++ e Fortran, sendo possível obter bases de dados em R, inclusive os dados do IBGE.

Um guia para instalação do R Project pode ser obtido no *site* http://cran.r-project.org/doc/contrib/Itano-installation.pdf. Alterações nos gráficos do R Project podem ser executadas no próprio R, em *software* gratuito de edição de imagens como Inkscape ou em *softwares* comerciais como Corel Draw, para tanto é necessário salvar o arquivo com o formato *metafile*.

Análise de regressão (linear e não linear) aplicada à adsorção

Análise de regressão é uma técnica estatística que investiga a relação entre variáveis por meio de um modelo matemático. Será aplicada a análise de regressão linear simples e análise de regressão não linear simples para isotermas de adsorção, bem como análise de regressão linear múltipla para o delineamento de experimentos fatoriais e experimentos de mistura.

A análise de regressão é utilizada para diversos modelos de adsorção, como modelo de cinética de pseudo-primeira ordem, modelo de cinética de pseudo-segunda ordem, modelo de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, Toth, modelos de curva de ruptura (MCCOY; LIAPIS, 1991; MENOUD; CALVIN;

RENKEN, 1998; SOUSA *et al.,* 2010; TSIBRANSKA; HRISTOVA, 2010; MOURA *et al.,* 2011; NETO *et al.,* 2011; VIDAL *et al.,* 2011; VIDAL *et al.,* 2012; SANTOS, 2019). Por meio da análise de regressão, é possível estimar os parâmetros dos modelos, podendo, assim, inferir sobre os tipos de mecanismos envolvidos nos processos de adsorção, como taxas de reação, capacidade de adsorção, coeficientes de difusão, etc.

Análise de regressão linear

Um modelo de regressão linear simples é um modelo no qual temos a relação entre uma variável dependente y, chamada de variável resposta, e uma variável independente x, chamada de variável regressora ou preditora. Normalmente as equações de regressão são válidas apenas para a região da variável regressora contida nos dados observados. O modelo de regressão linear simples pode ser representado pela Equação 8.1:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \tag{8.1}$$

Em que β_0 e β_1 são os coeficientes de regressão. O coeficiente β_1 representa a mudança na distribuição da média de y produzida por variação na unidade de x. Se a faixa de dados inclui x = 0, então o intercepto β_0 é a média da distribuição da resposta y quando x = 0. Se a faixa não inclui zero, β_0 não tem interpretação prática. O coeficiente ε representa o erro de ajuste.

Estimação dos parâmetros de regressão linear simples de um modelo de isoterma de adsorção de Langmuir

Considere um processo de adsorção em batelada para dados experimentais, envolvendo estudos de níquel em bagaço de caju, cujos dados são mostrados na Tabela 8.1, relacionando os valores de q_e, variável resposta e C_e, variável preditora:

Tabela 8.1 – Dados de C_e e q_e

Amostra	C_e	q_e
1	0,242	0,350
2	0,336	0,486
3	0,557	0,795
4	2,633	2,751
5	9,100	6,334
6	44,949	9,835
7	99,284	10,310
8	130,661	11,215
9	213,384	11,454
10	254,524	12,407

Fonte: elaborada pelos autores.

Na equação de Langmuir (Equação 8.2), os parâmetros a serem estimados são $q_{máx}$, que é a capacidade máxima de adsorção, e K_L, que é a constante de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{máx}\, K_L\, C_e}{(1+K_L\, C_e)} \tag{8.2}$$

É importante saber que a Equação 8.2 pode ser linearizada de várias formas, Equações 8.3, 8.4, 8.5 e 8.6 (BOLSTER; HORNBERGER, 2006):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}\, K_L} + \frac{C_e}{q_{máx}} \text{ (Linearização de Hannes - Woof)} \tag{8.3}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}\, K_L\, C_e} + \frac{1}{q_{máx}} \text{ (Lineweaver - Burker)} \tag{8.4}$$

$$q_e = q_{máx} - \frac{q_{máx}}{K_L\, C_e} \text{ (Eadie - Hofstee)} \tag{8.5}$$

$$\frac{q_e}{C_e} = q_{máx}\, K_L - q_e\, K_L \text{ (Scatchard)} \tag{8.6}$$

A partir desses modelos, é possível estimar, pelo método dos mínimos quadrados, os parâmetros do modelo de Langmuir, $q_{máx}$ e K_L. Para mostrar como funciona a análise de regressão linear, escolheremos a forma linearizada dada na Equação 8.4. Para as outras equações linearizadas, será mostrado apenas o resultado final.

O primeiro passo é criar a tabela no Microsoft Excel, Tabela 8.2:

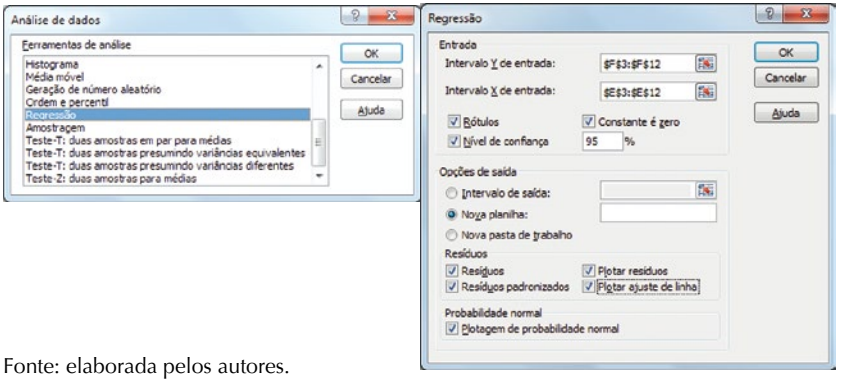
Tabela 8.2 – Tabela Excel com dados linearizados

Amostra	C_e	q_e	$1/q_e$	$1/C_e$
1	0,242	0,35	4,132	2,857
2	0,336	0,486	2,976	2,058
3	0,557	0,795	1,795	1,258
4	2,633	2,751	0,38	0,364
5	9,1	6,334	0,11	0,158
6	44,949	9,835	0,022	0,102
7	99,284	10,31	0,01	0,097
8	130,384	11,215	0,008	0,089
9	213,384	11,454	0,005	0,087
10	254,524	12,407	0,004	0,081

Fonte: elaborada pelos autores.

O segundo passo é selecionar na barra de menus dados/análise de dados/Regressão e preencher os valores, Figura 8.1:

Figura 8.1 – Caixa análise de ferramentas



Fonte: elaborada pelos autores.

Os resultados serão gerados nas Tabelas 8.3, 8.5, 8.6 e 8.7. A Tabela 8.3 apresenta algumas medidas de ajustamento do modelo de regressão, sendo o mais conhecido o coeficiente de determinação ou R-quadrado, R-quadrado ajustado, que leva em consideração o número de graus de liberdade, erro padrão e o número de observações nessa mesma tabela.

Tabela 8.3 – Medidas de ajuste do modelo de regressão

Estatística de regressão	
R múltiplo	0,9999
R-quadrado	0,9998
R-quadrado ajustado	0,9997
Erro padrão	0,0160
Observações	10

Fonte: elaborada pelos autores.

O R-quadrado e o erro padrão são muito utilizados para avaliar o ajustamento do modelo. O coeficiente de determinação (R-quadrado) ou coeficiente de regressão é a proporção da variação explicada pela variável regressora e pode ser expressa pela Equação 8.7:

$$R^2 = \frac{SS_{Reg}}{SS_T} = 1 - \frac{SS_{REs}}{SS_T} \tag{8.7}$$

Esse coeficiente não deve ser confundido com o coeficiente de correlação, que é uma medida de grau de relacionamento linear entre duas variáveis.

R² x R

Em muitos artigos (HAMEDD; TAN; AHMADA, 2008; CAZETTA *et al.,* 2011; JI *et al.,* 2012; LONG; YU; LI, 2013; MORADI *et al.,* 2013; PA˘CURARIU *et al.,* 2013), é comum confundir coeficiente de correlação (R) com coeficiente determinação (R^2). A interpretação dada aos dois é completamente diferente; o coeficiente de correlação exprime a relação linear entre a variável regressora e a variável

resposta, em que pode variar de –1 a +1 enquanto que o coeficiente de determinação está situado entre $0 \leq R^2 \leq 1$. O coeficiente de correlação mais utilizado é o de Pearson, que expressa covariância de duas variáveis pelo produto de seus desvios padrões.

Análise de variância (ANOVA)

Vamos testar a hipótese de ausência de regressão, ou seja, coeficiente $\beta_1 = 0$. Para isso, é necessário definir algumas quantidades. As equações de 8.8 a 8.10 mostram algumas somas de quadrados. Na Equação 8.8, temos a soma dos quadrados dos resíduos, que é a soma dos valores experimentais menos os valores calculados. Na Equação 8.9, temos a soma dos quadrados da regressão e, na Equação 8.10, temos a soma dos quadrados totais, que é a soma devido à variação total.

$$SS_{RES} = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2 \tag{8.8}$$

$$SS_{Reg} = \sum_{i=1}^{n} (\hat{y}_i - \overline{y})^2 \tag{8.9}$$

$$SS_T = SS_{RES} + SS_{Reg} \tag{8.10}$$

O SS_T tem n-1 graus de liberdade, SS_{Reg} tem 1 grau de liberdade, referente a $(\hat{\beta}_1)$ e SS_{RES} tem n-2 graus de liberdade referente aos dois parâmetros.

O teste de hipótese para a regressão será o Teste F:

H_0: $\beta_1 = 0$
H_0: $\beta_1 \neq 0$

(1) SS_{RES} segue uma distribuição χ^2_{n-2};

(2) Se a hipótese nula H_0: $\beta_1 = 0$ é verdadeira, então $SSReg/\sigma^2$ segue uma distribuição χ^2;

(3) SS_{RES} e SS_{Reg} são independentes.

O valor de F_0 será a soma dos quadrados médios da regressão divididos pela soma dos quadrados médios dos resíduos, Equação 8.11.

$$F_0 = \frac{SS_{Reg}/_{GL}}{SS_{Res}/_{L}} = \frac{SS_{Reg}}{SS_{RES}/_{(n\text{-}2)}} = \frac{MS_{Reg}}{MS_{RES}} \quad (8.11)$$

O teste segue uma distribuição de Fischer Snedecor com $F_{1, n-2}$.
O valor esperado dos quadrados médios é:

$E(MS_{RES}) = \sigma^2$, $E(MS_{Reg}) = \sigma^2 + \beta_1{}^2 S_{xx}$

Os resultados são apresentados na Tabela 8.4.

Tabela 8.4 – descrição da tabela ANOVA

	SS	GL	F_0
Regressão	SS_{Reg}	1	MS_{Reg}/MS_{RES}
Resíduos	SS_{Res}	n-2	
Total	SS_T	n-1	

Fonte: elaborada pelos autores.

Se F_0 é grande, então $\beta_1 \neq 0$.

Compara-se, então, o valor calculado de F com o valor tabelado. Se $F_0 > F_{\alpha,1,n-2}$, portanto, a regressão é significativa para dado nível de significância.

Voltando ao nosso exemplo, a Tabela 8.5 apresenta a análise de variância (ANOVA). A partir desta tabela, é possível ver se a porção da variância total explicada pela regressão é estatisticamente significativa a dado nível de confiança.

Se F_0 é grande, então $\beta_1 \neq 0$, ou seja, a regressão é significativa ao nível de confiança escolhido, $F_0 > F_{\alpha, 1, n-2}$. Para o nosso exemplo, temos $35351{,}903 > 7{,}16E^{-16}$.

Tabela 8.5 – ANOVA da análise de regressão

	GL	SQ	MQ	F_0	F de significação
Regressão	1	9,076	9,076	35351,903	7,16495E-16
Resíduo	8	0,002	0,000		
Total	9	9,079			

Fonte: elaborada pelos autores.

A Tabela 8.6 apresenta os coeficientes de regressão com o erro padrão, teste de significância para os parâmetros estimados, no qual são significativos, e intervalo de confiança. A Tabela 8.7 apresenta os dados dos resíduos calculados, que são fundamentais na detecção de anomalias na regressão e devem ser analisados graficamente, conforme o item a) da Figura 8.2. Além disso, os dados devem estar dispersos aleatoriamente no gráfico, e a reta de regressão, item b) da Figura 8.2.

Tabela 8.6 – Dados da análise de regressão

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% IC	95% IC	IP 95,0%	IP 95,0%
$1/Q_{máx}$	0,085	0,006	14,028	6,47E-07	7,12E-02	9,92E-02	7,12E-02	9,92E-02
$1/ Q_{máx} K_L$	0,667	0,004	188,021	7,16E-16	6,59E-01	6,76E-01	6,59E-01	6,76E-01

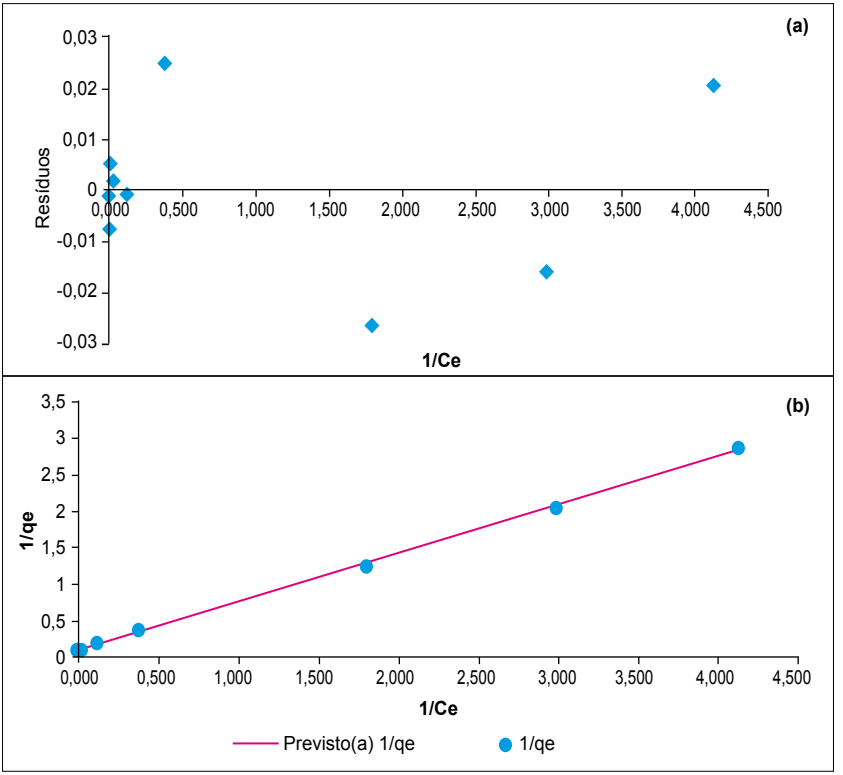
Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 8.7 – Tabela de análise de resíduos

Observação	Previsto(a) $1/q_e$	Resíduos	Resíduo padrão
1	2,839	0,021	1,360
2	2,074	-0,016	-1,055
3	1,283	-0,026	-1,722
4	0,339	0,025	1,645
5	0,159	-0,001	-0,045
6	0,100	0,002	0,107
7	0,092	0,005	0,335
8	0,090	-0,001	-0,076
9	0,088	-0,001	-0,069
10	0,088	-0,007	-0,479

Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 8.2 – Gráfico de resíduos e reta de regressão



Fonte: elaborada pelos autores.

Análise de regressão não linear do modelo de isoterma de adsorção de Langmuir

O uso de linearização em modelos de adsorção pode implicar em erro na estimativa dos parâmetros (MAZUCHELLI; ACHCAR, 2002), sendo ideal a utilização dos modelos nas suas formas não lineares. Além disso, para alguns modelos de isotermas de adsorção, é difícil a linearização, como o modelo com 3 parâmetros de Redlich-Peterson. Existem vários artigos reportados explicando como realizar análise de regressão não linear usando o Excel, inclusive citando o passo a passo (BROWN, 2001). Para o nosso exemplo no Excel, será usado o modelo de Langmuir, Equação 8.2. O método pode ser estendido para outros mo-

delos. Os parâmetros a serem estimados são $q_{máx}$, que é a capacidade máxima de adsorção, e K_L, que é a constante de Langmuir.

1º passo: Preencher a planilha conforme a Tabela 8.8:

Tabela 8.8 – Preenchimento dos dados do modelo de Langmuir no Excel

Amostra	C_e	q_e	Q_eCal		
1	0,242	0,350	=$I2*$I$3*B2/(1+$I$3*B2)		
2	0,336	0,486	2,976	Qmax	11,682
3	0,557	0,795	1,795		
4	2,633	2,751	0,380	KL	0,128
5	9,100	6,334	0,110		
6	44,949	9,835	0,022	R^2	
7	99,284	10,310	0,010		
8	130,384	11,215	0,008	ERRSQ	
9	213,384	11,454	0,005		

Fonte: elaborada pelos autores.

Os valores para $q_{máx}$ e K_L usados inicialmente foram os obtidos da análise de regressão linear, podendo ainda ser escolhido um valor aleatório, Tabela 8.9. Um valor inicial ruim pode levar a uma demora na convergência, pode demorar ou não ocorrer. É importante perceber que a função erro já está em um valor pequeno (Tabela 8.9).

Tabela 8.9 – Dados de regressão inicializados pelos valores obtidos da regressão linear

Amostra	C_e	q_e	q_eCal		
1	0,242	0,350	0,351		
2	0,336	0,486	0,482	$q_{máx}$	11,682
3	0,557	0,795	0,777		
4	2,633	2,751	2,945	KL	0,128
5	9,100	6,334	6,286		
6	44,949	9,835	9,952	R^2	0,993
7	99,284	10,310	10,830		
8	130,384	11,215	11,022	ERRSQ	1,547
9	213,384	11,454	11,269		

Fonte: elaborada pelos autores.

2º passo: Definir a função erro para aplicação do método dos mínimos quadrados e o valor de R^2 (Tabela 8.10). Para esse exemplo, será usada a função ERRSQ, que representa a soma do quadrado das

diferenças entre os valores experimentais calculados. Outras funções podem ser utilizadas, como Soma dos quadrados dos erros (ERRSQ); Função erro fracionário híbrido (HYBRID); Desvio padrão percentual de Marquardt (MPSD); Erro Relativo médio (ARE); Soma do erro absoluto (EABS) (HO; PORTER; MCKAY, 2001; ALLEN *et al*., 2003). Ao terminar de digitar a fórmula, clicar ctrl+shift+enter, o comando do Excel para operações com matrizes.

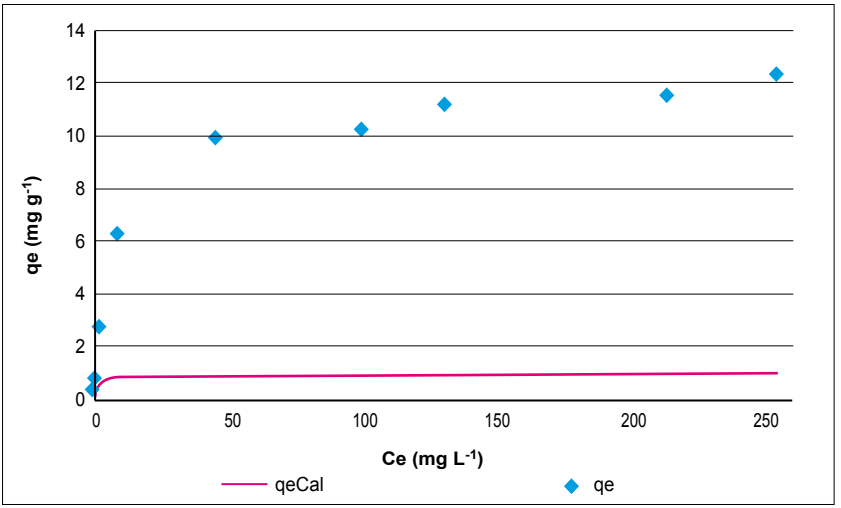
Tabela 8.10 – Definindo a função erro no Excel

Amostra	C_e	q_e	q_eCal		
1	0,242	0,35	0,352	Qmax	11,6822
2	0,336	0,486	2,976	KL	0,1284
3	0,557	0,795	1,795		
4	2,633	2,751	0,38	R^2	{=1-(SOMA((C3:C12-MÉDIA(C3:C12))^2)/(SOMA(C3:C12-D3:D12)))}
5	9,1	6,334	0,11		
6	44,949	9,835	0,022	ERRSQ	{=(SOMA((C3:C12-D3:D12)^2))}
7	99,284	10,31	0,01		
8	130,384	11,215	0,008		
9	213,384	11,454	0,005		
10	254,524	12,407	0,004		

Fonte: elaborada pelos autores.

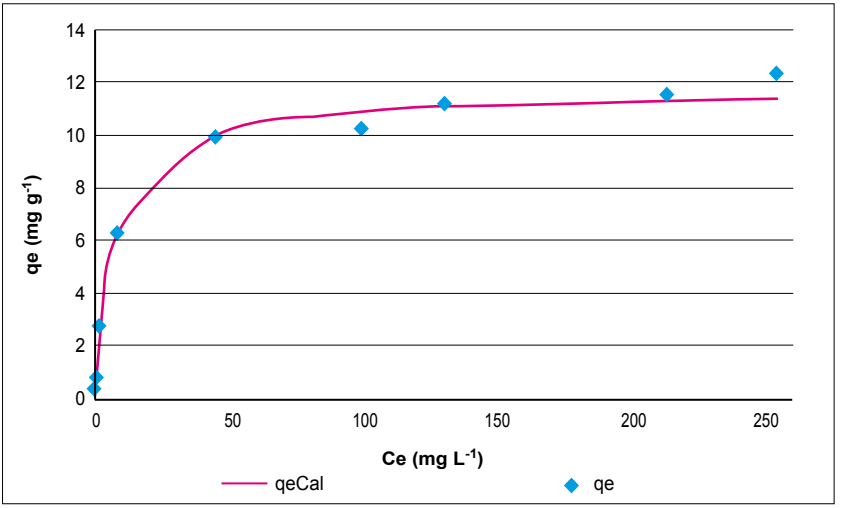
3º passo: Criar um gráfico com os valores experimentais e com os valores calculados. Na Figura 8.3, os valores experimentais e calculados estão distantes. Após a inclusão dos parâmetros obtidos da análise de regressão linear, os pontos gráficos já estão visualmente próximos (Figura 8.4).

Figura 8.3 – Gráfico com valor inicial $q_{máx} = 1$, $K_L = 1$



Fonte: elaborada pelos autores.

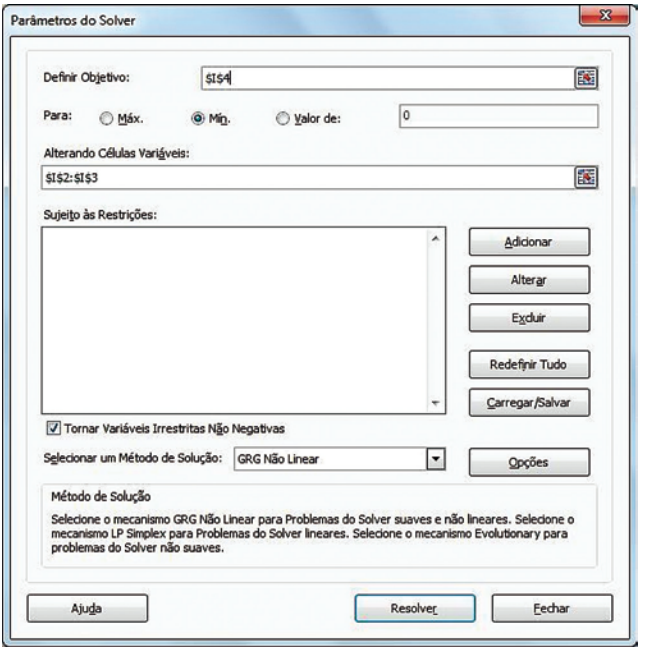
Figura 8.4 – Gráfico com valores iniciais para $q_{máx}$ e K_L obtidos da análise de regressão linear



Fonte: elaborada pelos autores.

4º Passo: Após a escolha dos valores de $q_{máx}$ e K_L, vamos utilizar o método solver do Excel. Devemos entrar no menu dados < solver e preencher a janela conforme a Figura 8.5.

Figura 8.5 – Caixa de texto com os parâmetros do "SOLVER"



Fonte: elaborada pelos autores.

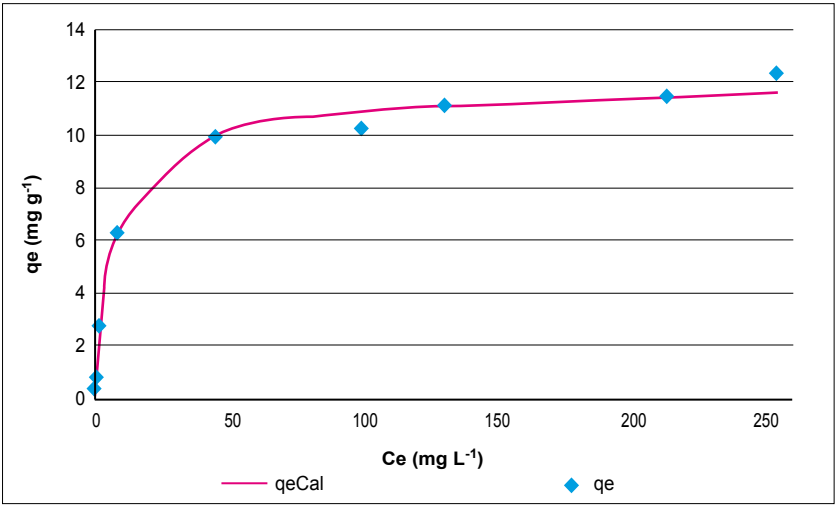
Clicar em resolver. O valor do erro diminui após a análise de regressão não linear (Tabela 8.11). O resultado após a regressão é apresentado na Figura 8.6.

Tabela 8.11 – Tabela e gráfico com os dados após a análise de regressão não linear

Amostra	C_e	q_e	q_eCal		
1	0,242	0,350	0,322		
2	0,336	0,486	0,442	$Q_{máx}$	11,990
3	0,557	0,795	0,716		
4	2,633	2,751	2,768	KL	0,114
5	9,100	6,334	6,105		
6	44,949	9,835	10,032	R^2	0,994
7	99,284	10,310	11,017		
8	130,384	11,215	11,234	ERRSQ	1,271
9	213,384	11,454	11,517		

Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 8.6 – Resultado gráfico após a análise de regressão não linear com valores experimentais e calculados



Fonte: elaborada pelos autores.

É importante verificar que a soma dos resíduos ao quadrado obtido pela análise de regressão não linear é menor do que a obtida por análise de regressão linear, utilizando qualquer tipo modelo de linearização (Tabela 8.12). O modelo de Eadi-Hofstee não apresentou uma reta.

Tabela 8.12 – Comparação entre a forma não linear e linearizada do modelo de Langmuir

	Hannes	Lineweaver-Burker	Eadi-Hofstee	Scatchard	N-Linear
Q_{max}	12,376	11,682	–	11,886	11,99
KL	0,096	0,128	–	0,124	0,114
ERRSQ	1,709	1,548	–	1,346	1,271

Fonte: elaborada pelos autores.

Outros modelos de isotermas de adsorção, cinética de adsorção e curvas de ruptura podem ser estudados de maneira semelhante.

Ajuste de isotermas não lineares aos dados experimentais de adsorção

Apesar do uso frequente do *software* Microsoft Office Excel para a obtenção de dados e gráficos (FEBRIANTO *et al.,* 2009), uma ferramenta alternativa usual é o Origin, *software* gráfico utilizado para análises de dados e estatística. Tendo em mãos esse último, sugere-se a sua utilização para o ajuste de modelos de isotermas não lineares aos dados experimentais de adsorção, visando à obtenção de dados mais confiáveis a partir da aplicação de modelos originais não lineares (TRAN *et al.,* 2017).

Será necessário configurar a função de ajuste não linear oferecida pelo programa. Inicialmente, faz-se necessária a adição de nova categoria na função de ajustes não lineares do *software* Origin seguido do ajuste da função desejada aos dados empíricos obtidos.

1º passo: Iniciando o *software* Origin, a barra de ferramentas apresenta a função "Analysis", que deverá ser selecionada. Em seguida, a opção "Nonlinear curve fit" deve ser escolhida.

2º passo: Uma nova janela será aberta. Na aba "Settings", opção "Function Selection", está apresentada a opção "Category", que deverá ser selecionada. Ao clicar na função "New", será possível adicionar nova categoria referente aos modelos não lineares de isotermas. Sugere-se a nomenclatura "Adsorção" ou "Adsorption".

3º passo: Após salvar a nova categoria, a opção "Function" deverá ser escolhida. Na opção "Function Name", sugere-se a nomenclatura "Langmuir". Na opção "Independent Variables", deverá ser adicionada a sigla "Ce"; na opção "Dependent Variables", "Qe". Em "Parameter Names", serão adicionadas as constantes encontradas na equação não linear de Langmuir (Qmáx, KL). A opção "Function Form" deverá ser alterada para "Equations". Em seguida, na opção "Function", a equação não linear de Langmuir deverá ser escrita da seguinte forma: $Qe = (Q_{max}*KL*Ce)/(1+KL*Ce)$.

4º passo: Em "Parameters Settings", encontra-se uma pequena "caixa" à direita, que deverá ser selecionada. Uma nova janela será aberta. Na aba "Bounds", os valores de "LB Value" e "LB Control" deverão ser alterados para 0 e <, respectivamente, para todos os parâ-

metros. Na aba "Parameters", o valor de "Value" deverá ser alterado para 1 em todos os parâmetros. A opção "Enable Auto Inicialization" deverá está marcada. A nova função adicionada deverá ser salva em "Save" e "OK".

Dessa forma, quaisquer outras equações não lineares podem ser adicionadas e salvas no *software* sugerido, podendo, em seguida, ser ajustadas aos dados experimentais, auxiliando na escolha do modelo que melhor representa o processo de adsorção. Como exemplo, será abordado o ajuste do modelo não linear de Langmuir. O objetivo é a obtenção dos parâmetros embutidos na equação, os quais são capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) e constante de Langmuir (K_L).

Inicialmente, foram utilizados os dados apresentados na Tabela 8.1, dispostos em uma planilha do programa Origin, assim como é mostrado na Figura 8.7 para o ajuste do modelo não linear. Em seguida, as duas colunas deverão ser selecionadas, e, na aba "Plot", a opção "Scatter" deverá ser escolhida.

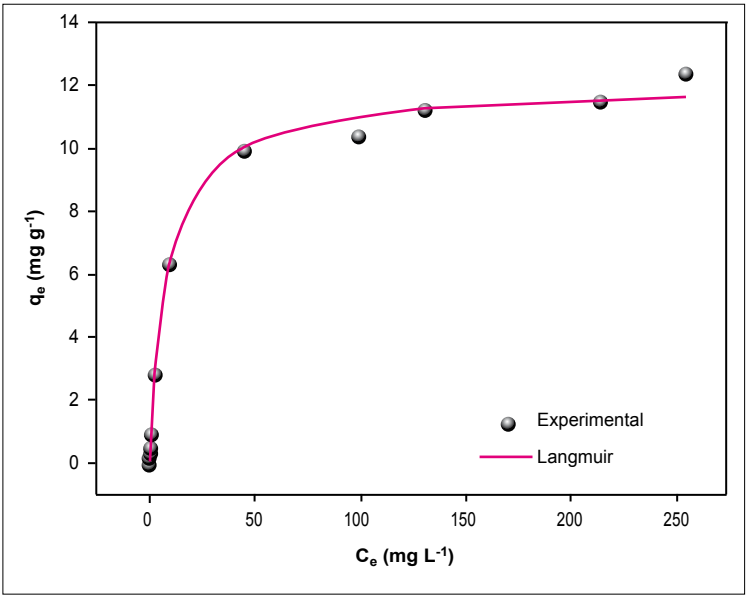
Figura 8.7 – Planilha representativa contendo valores fictícios

	Ce(X)	Qe(Y)
Long Name		
Units	mg/L	mg/g
Comments		
1	0,242	0,35
2	0,336	0,486
3	0,557	0,795
4	2,663	2,751
5	9,1	6,334
6	44,949	9,835
7	99,284	10,31
8	130,384	11,215
9	213,384	11,454
10	24,542	12,407
11		

Fonte: elaborada pelos autores.

A dispersão será obtida em forma de pontos. Posteriormente, para o ajuste do modelo não linear aos dados experimentais apresentados, na aba "Analysis", a opção "Nonlinear Curve Fit" deverá ser escolhida. Uma janela será aberta, em que a opção selecionada em "Category" será "Adsorção" ou "Adsorption", e a opção em "Function" será "Langmuir". Logo abaixo, a última opção à direita nomeada "Fit till converged" deverá ser selecionada, ajustando o modelo aos dados experimentais. Finalmente, a opção "Fit" deverá ser selecionada. A Figura 8.8 representa o gráfico obtido após o ajuste do modelo não linear aos dados experimentais de adsorção.

Figura 8.8 – Ajuste do modelo não linear de Langmuir utilizando o *software* Origin



Fonte: elaborada pelos autores.

Além desse resultado, o *software* ainda dispõe de uma "caixa de diálogo" (Figura 8.9), contendo informações adicionais que consistem nos valores obtidos para capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) e constante de Langmuir (K_L) e seus respectivos desvios. Ainda, uma

tabela contendo funções estatísticas está disponível apresentando valores de coeficiente de determinação ajustado (R^2), soma do quadrado dos erros residual (SSE) e Chi-quadrado reduzido (X^2), que contribuem na escolha do modelo mais adequado na representação do fenômeno de adsorção.

Uma tabela ANOVA também se encontra disponível com dados adicionais. Nessa tabela, observa-se que $F_0 > F_{\alpha,1,n-2}$ (2342,078 > 3,44E^{-12}), evidenciando que a regressão é significativa ao nível de confiança escolhido.

Figura 8.9 – Tabela de dados referentes ao ajuste do modelo não linear de Langmuir

NL Fit (Langmuir (User)) (27/05/2020 17:48:42)

Notes

Input Data

Parameters

		Value	Stardard Error	T-Value	Prob>|t|
B	Qmáx	11,9942	0,23732	50,54042	2,60147E-11
	KI	0,11383	0,01344	8,46678	2,89676E-5

Iterations Performed = 6
Total Iterations in Session = 6
Fit converged – tolerance criterion satisfied.

Statistics

	B
Number of Points	10
Degrees of Freedom	8
Reduced Chi-Sqr	0,15901
Residual Sum of Squares	1,27211
Adj. R-Square	0,99372
Root-MSE (SD)	0,39877
Fit Status	Succeeded (100)

Fit Status Code :
100 : Fit converged

Summary

	Qmáx		KI		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	11,9942	0,23732	0,11383	0,01344	0,15901	0,99372

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Porb>F
B	Regression	2	661,33348	330,66674	2079,47765	5,90742E-11
	Residual	8	1,27211	0,15901		
	Uncorrected Total	10	662,60559			
	Corrected Total	9	227,8368			

Fonte: elaborada pelos autores.

O programa Origin surge como uma ferramenta alternativa no ajuste de modelos de isotermas não lineares a dados experimentais de adsorção. Dessa forma, o uso de equações linearizadas deve ser evitado, prevenindo o risco da errônea interpretação de falsos resultados. Além disso, esse programa se apresenta como um recurso de fácil manuseio para a obtenção de dados e gráficos nos diversos estudos de adsorção.

Planejamento de experimentos

O objetivo geral de um experimento é realizar mudanças nas variáveis de seu processo, entrada, e verificar como estas influenciam na resposta, saída do processo. No experimento fatorial, as variáveis são chamadas de fatores, os valores que elas assumem são chamados de níveis. Em um experimento convencional, a mudança nos fatores é realizada uma de cada vez, enquanto, no experimento fatorial, os fatores variam simultaneamente.

O experimento fatorial tem algumas vantagens em relação a outras formas de planejamento de experimentos. A partir dele, podem-se realizar inferências sobre as variáveis por meio de um modelo de regressão, sendo possível atingir um valor ótimo para a resposta, maximização ou minimização, reduzindo tempo de ensaios, custos e otimizando todo o processo.

O planejamento fatorial aplicado a experimentos de adsorção pode ser realizado em várias etapas, como preparação do material adsorvente ou na fase de ensaios de adsorção (MELO *et al*., 2016; VIDAL *et al*., 2016; SILVA *et al*., 2018; RAULINO *et al*., 2018). Na Figura 8.10, é possível observar os principais tipos de planejamento de experimentos.

Seleção de variáveis **Screening design**

Delineamento de Plackett-Burman (seleção de variáveis): tem por objetivo a seleção de variáveis. É aconselhado seu uso para um grande número de variáveis, eliminando previamente as variáveis menos importantes. É recomendado que se realizem, no mínimo, 4 ensaios a mais do que o número de variáveis independentes e a realização de, no mínimo, 3 repetições no ponto central (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Delineamento fatorial fracionário: também utilizado para seleção de variáveis. A partir dele, obtém-se um número menor de ensaios, sendo necessário conhecer os aliases para construção do modelo inicial contendo apenas os termos que se deseja estimar;

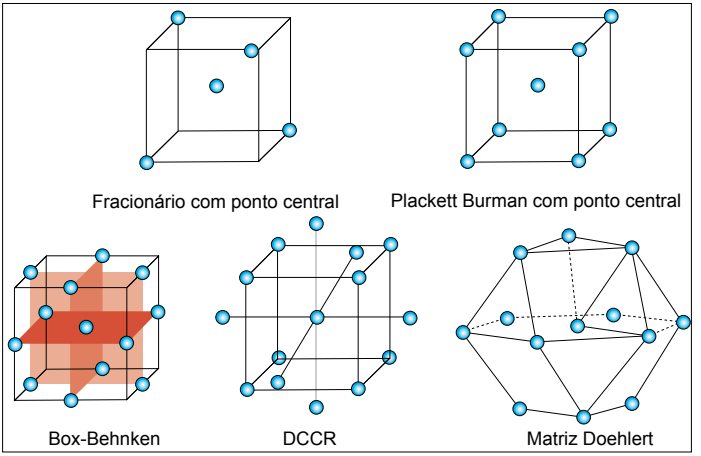
Metodologia de superfície de resposta: o modelo apresenta termos quadráticos, e, eventualmente, podem aparecer termos cúbicos;

Delineamento composto central: gera um modelo quantitativo do processo. O mais utilizado é o composto central rotacional;

Delineamento Box-Behnken: é um delineamento quadrático independente, que não possui termos fracionários ou termos fatoriais. Esses delineamentos são rotacionais e requerem três níveis de cada fator. Os tratamentos são pontos médios das arestas (NIST Handbook);

Matrix Doehlert: os pontos da matriz correspondem aos vértices de um hexágono gerado em um simplex regular. Esse tipo de experimento necessita de número menor de experimentos do que o planejamento composto central. Entretanto, a disponibilidade em *softwares* estatísticos dificulta a difusão deste tipo de experimento; planilhas em Excel podem ser obtidas para esse tipo de experimento (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Figura 8.10 – Resultado gráfico após a análise de regressão não linear com valores experimentais e calculados



Fonte: elaborada pelos autores.

A Tabela 8.13 segue uma orientação para escolha do tipo de delineamento de experimento.

Tabela 8.13 – Escolha do tipo de delineamento de experimento

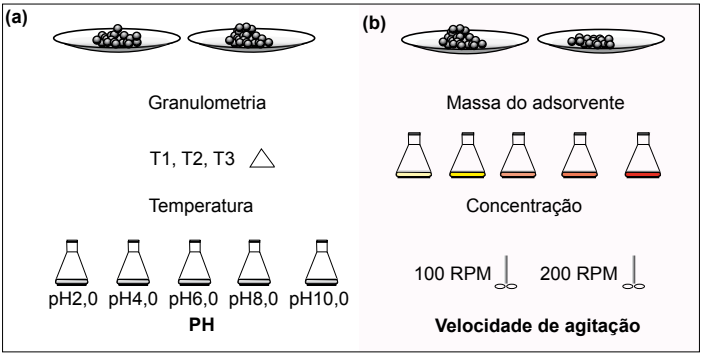
Número de fatores	Seleção de variáveis	Superfície de resposta
2-4	Fatorial completo ou fracionário	Central compósito ou Box-Behnken
5 ou mais	Fatorial fracionário ou Plakett-Burman	Realizar uma seleção de variáveis primeiro, matrix Doehlert

Fonte: adaptado de (NIST Handbook).

Na realização dos experimentos, as variáveis são codificadas com o objetivo de facilitar as operações com matrizes e tornar todas as colunas ortogonais. Para os experimentos estudados, os fatores irão variar em um nível inferior, sinal -, e em um nível superior, sinal +.

Para escolha das variáveis que serão usadas no planejamento, vamos ver alguns exemplos. Na fase de preparo do material adsorvente, podemos citar alguns fatores importantes, como a granulometria, controle de temperatura e pH de síntese do material adsorvente (Figura 8.11). Na fase dos ensaios de adsorção, podemos citar a massa do adsorvente, concentração do adsorvato e velocidade de agitação (MULINARI; SILVA; SILVA, 2006; BINGOL; TEKIN; ALKAN, 2010; SAADAT; KARIMI-JASHNI, 2011; MELO *et al*., 2016; VIDAL *et al*., 2016; SILVA *et al*., 2018; RAULINO *et al*., 2018).

Figura 8.11 – Variáveis em um experimento de adsorção



Fonte: elaborada pelos autores.

Uma breve revisão da literatura dá um indicativo dos fatores mais significativos (PILLAI *et al.,* 2009; TSIBRANSKA *et al.,* 2010; MESKI *et al.,* 2011; VIDAL *et al.,* 2011; ANTONOPOULOU; PAPADOPOULOS; KONSTANTINOU, 2012; JI, *et al.,* 2012; LIMA *et al.,* 2012; VIDAL *et al.,* 2012; SADEGHI-KIAKHANI; ARAMI, 2013; MELO *et al*., 2016; VIDAL *et al*., 2016; SILVA *et al*., 2018; RAULINO *et al*., 2018). Novos fatores considerados importantes devem ser incluídos no planejamento, e outras perguntas devem ser feitas: número de replicatas, quais variáveis fixar.

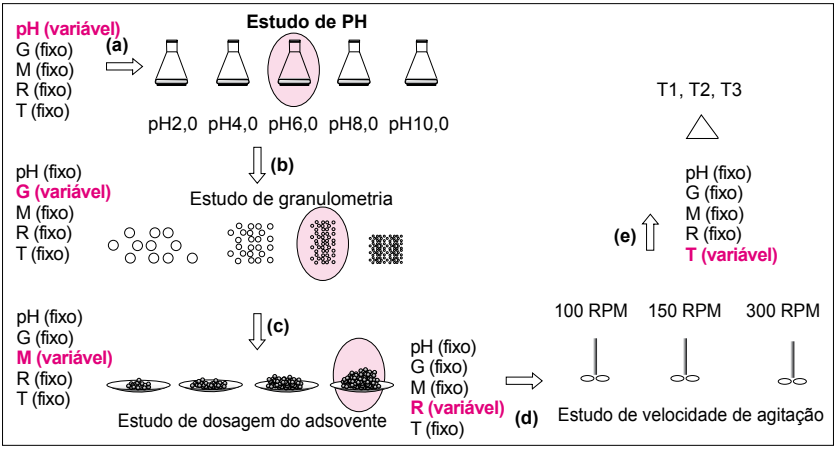
Para a escolha das variáveis, deve-se levar em consideração o levantamento bibliográfico de processos similares, custo e limitações técnicas. Por exemplo, considere um tratamento de um efluente por adsorção. Se, para a aplicação do sistema de adsorção, for necessário alterar, de forma significativa, as variáveis de processo, pode ser que esse material seja inadequado ou então pode ser necessário dar condições mínimas para que o adsorvente possa entrar em equilíbrio com a corrente do efluente, como temperatura ideal, tempo de contato e pH.

A próxima pergunta é se os experimentos devem ser realizados variando um fator de cada vez e mantendo os outros fixos, ou variar tudo ao mesmo tempo. A forma de realizar os experimentos variando um fator de cada vez (Figura 8.12) pode levar a conclusões inconsistentes ou não atingir o ponto ótimo, por exemplo, como visto na Figura 8.12 (e); quando se realizam os experimentos variando a temperatura, não temos como saber como o processo de adsorção é afetado em outras temperaturas, pois o pH já está fixo (Figura 8.12 (a)), ou como a variação do tamanho da partícula (Figura 8.12 (b)) interage com a alteração na velocidade de agitação (Figura 8.12 (d)), pois, para o ensaio de variação de agitação, o tamanho de partícula já está fixo.

A Figura 8.13 (a) mostra um experimento de adsorção com 5 fatores totalizando 720 experimentos sem replicatas e 4.320 experimentos para experimentos em triplicata. Utilizando a mesma quantidade de fatores e variando cada fator em dois níveis, o número de experimentos (Figura 8.13 (b)) cai para 32 experimentos para uma replicata e 128 experimentos para triplicata. O número de experimentos em um planejamento fatorial pode ser calculado por 2^k. Para um número k de fa-

tores, trabalhando em dois níveis, serão necessários 2^k experimentos, para 5 fatores em dois níveis, teremos 25 = 32 experimentos.

Figura 8.12 – Experimento fatorial alterando uma variável de cada vez



Fonte: elaborada pelos autores.

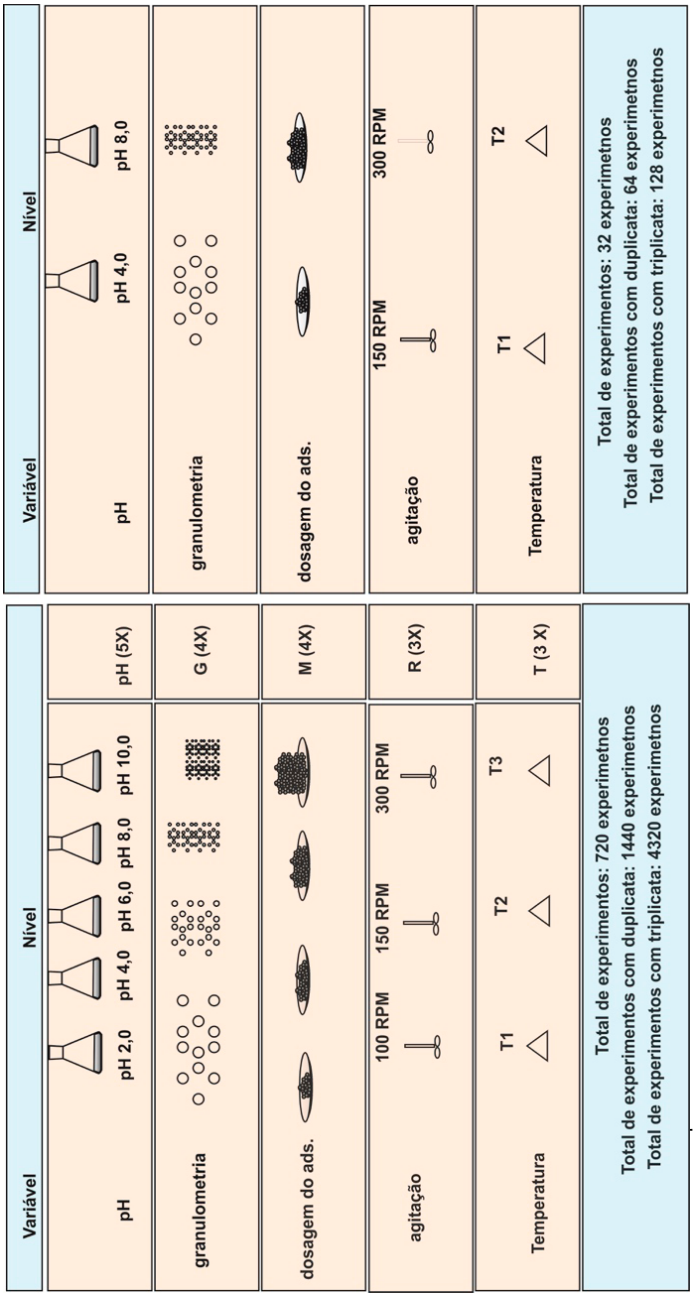


Figura 8.13 – Experimento fatorial variando sem experimento fatorial (a) e com experimento fatorial (b)

Notadamente, podemos perceber que o número de experimentos diminuiu bastante, mas o pesquisador pode se perguntar o que foi feito com os outros níveis de cada fator. É importante citar que esse experimento realizado inicialmente é um experimento de seleção de variáveis ou "screening design", e tem por objetivo reduzir o número de variáveis. Portanto, não é necessário testar vários níveis de cada fator.

Suponhamos que o número de variáveis significativas encontradas no experimento de seleção de variáveis seja 3, então o total de experimentos a ser realizado deve ser $2^3 = 8$, mas as combinações desses experimentos já foram realizadas na parte de seleção de variáveis, e seus resultados podem ser utilizados em um delineamento composto central rotacional.

O próximo passo é verificar se o comportamento do experimento é uma função linear ou se apresenta curvatura, obtendo os resíduos do modelo de regressão ajustado é um modelo de 1ª ordem (Equação 8.12), apresentando apenas os efeitos principais. Ao acrescentar os efeitos de interação (Equação 8.13), o plano fica torcido devido ao efeito de interação. Os coeficientes β_0, β_1, β_2 e β_{12} são os coeficientes de regressão, ε é o termo erro aleatório. O coeficiente β_0 é a média geral de todas as observações, as estimativas dos coeficientes são a metade dos efeitos para o fator correspondente. O modelo serve para obter os valores preditos em qualquer região do experimento (MONTGOMERY, 2004).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \tag{8.12}$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \tag{8.13}$$

O acréscimo de um ponto central pode ser uma boa alternativa para determinar o erro experimental e verificar curvatura no modelo, normalmente o número de pontos centrais a serem testados é arbitrário. O ponto central é o ponto médio entre os fatores.

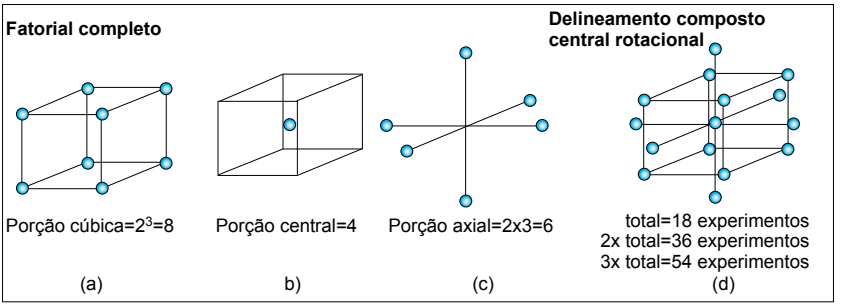
Após a realização dos ensaios no ponto médio e caso seja comprovada uma curvatura do modelo de regressão, um polinômio de ordem superior deve ser utilizado como modelo (Equação 8.14), então é necessário realizar um delineamento composto central rotacional:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j=2}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \qquad (8.14)$$

No delineamento composto central rotacional (Figura 8.14), o número de experimentos axiais é 2*K, para K = 3, temos 6 pontos axiais. Agora podemos perceber que os fatores foram alterados em vários níveis e, mesmo para experimentos realizados em triplicata, o número total de experimentos é de 54 ensaios + 104 ensaios do experimento fatorial com 5 fatores, totalizando 158 experimentos, que é um número bem menor do que os 4.320 previstos. O modelo de regressão pode ser representado por um modelo quadrático. A verificação da significância dos efeitos pode ser realizada de forma gráfica, como em um gráfico de probabilidade normal, gráfico de pareto, análise de resíduos, ou por análise de variância ou teste t. Na Figura 8.14, temos a montagem de um experimento fatorial em várias etapas. A parte cúbica (Figura 8.14 (a)), em que o número de experimentos é 2^K, porção central com número aleatório de experimentos (Figura 8.14 (b)), pontos axiais (Figura 8.14 (c)), normalmente o número de experimentos é igual a 2xK; os valores dos pontos axiais variam entre 1 e $\alpha = \sqrt[2]{K}$, e o planejamento é chamado esférico, os pontos cúbicos e axiais ficam em um hiperesfera. Quando $\alpha = 1$, os pontos axiais se situam nas faces de um hipercubo (RODRIGUES; IEMMA, 2009). Para um experimento rotacional, o valor de alfa pode ser calculado pela Equação 8.15 (RODRIGUES; IEMMA, 2009):

$$\alpha - \sqrt[4]{2^k} \qquad (8.15)$$

Figura 8.14 – Comparativo experimento fatorial 2^3 e experimento com as variáveis em diversos níveis.



Fonte: elaborada pelos autores.

Inserindo um pouco mais de conceitos sobre experimento fatorial, um experimento fatorial é uma ferramenta estatística que visa a otimizar experimentos por meio de modelos de regressão linear (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2006) e pode ser representado pela Equação 8.16:

$$y = x * b + \varepsilon \tag{8.16}$$

Em que y representa um vetor com as respostas dos experimentos, x é a matriz dos experimentos, e b, o vetor que representa os efeitos de cada experimento. Então, para encontrar os efeitos do experimento fatorial, basta encontrar o vetor b, que pode ser obtido facilmente por operações matriciais (equações 8.17 a 8.21):

$$y = x * b + \varepsilon \tag{8.17}$$

$$x * b = y + \varepsilon \tag{8.18}$$

$$(x^t * x) * b = x^t * y + \varepsilon \tag{8.19}$$

$$(x^t * x)^{-1} * (x^t * x) * b = (x^t * x)^{-1} * x^t * y + \varepsilon \tag{8.20}$$

$$b = (x^t * x)^{-1} * x^t * y + \varepsilon \tag{8.21}$$

Para exemplificar, vamos realizar um experimento fatorial de 2 (dois) fatores: catalisador e temperatura. Os níveis se encontram na Tabela 8.14:

Tabela 8.14 – Variáveis de experimento fatorial de escolha de um catalisador

	-1	1
Temperatura	40	60
Catalisador	A	B

Fonte: Neto, Scarminio, Bruns (2003).

A reação catalítica apresentou os rendimentos dados na Tabela 8.15, onde também são apresentados a média, a variância, graus de liberdade, variância conjunta, desvio padrão e erro efetivo.

Tabela 8.15 – Resumo do experimento fatorial de reação catalítica, média, variância e graus de liberdade

Ensaio	Temperatura	Catalisador	R%		Média	Variância	gl (n-1)
1	40	A	57	61	59	8	1
2	60	A	92	88	90	8	1
3	40	B	55	53	54	2	1
4	60	B	66	70	68	8	1

Fonte: elaborada pelos autores.

A Tabela 8.16 apresenta um resumo da matriz do experimento. A 1ª coluna representa os resultados médios dos ensaios, as quatro colunas seguintes representam a codificação dos resultados, dos efeitos principais e dos efeitos de interação, respectivamente, enquanto a última coluna representa os coeficientes.

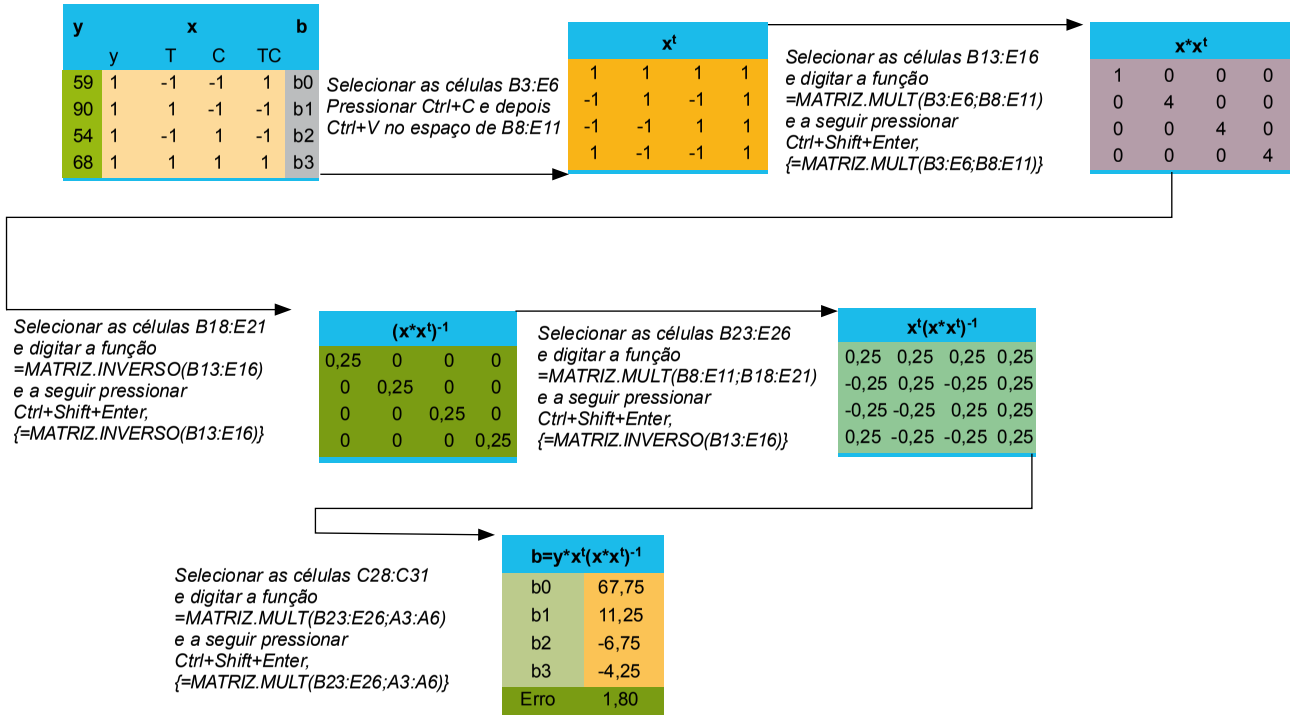
Tabela 8.16 – Matriz com o experimento fatorial

Y	X				B
	Y	T	C	TC	
59	1	-1	-1	1	b0
90	1	1	-1	-1	b1
54	1	-1	1	-1	b2
68	1	1	1	1	b3

Fonte: elaborada pelos autores.

A Figura 8.15 apresenta um procedimento simples de operações de matrizes onde é possível encontrar os coeficientes do modelo do experimento. O procedimento é de fácil reprodução e pode ser executado no *software* Excel.

Figura 8.15 – Procedimento matricial no Excel



Fonte: elaborada pelos autores.

Após encontrar os coeficientes do modelo, é importante verificar quais desses efeitos são significativos. Isso pode ser realizado calculando-se a significância conforme a Tabela 8.17. Como os coeficientes são a metade do efeito, multiplicando-se os coeficientes por 2 e comparando com o valor t_4 x s (efeito), podemos concluir que todos os efeitos são significativos:

Tabela 8.17 – Significância dos efeitos

Ao nível de confiança de 95%
Significância do efeito > t_4 x s(efeito)
$1-\alpha = 0,95$
$\alpha = 0,05$
$\alpha/2 = 0,025$
z = 2,776
t4 x s (efeito) = 2,776*1,8 = 5%

Fonte: elaborada pelos autores.

O modelo final pode ser representado pela Equação 8.22. Ao substituirmos os coeficientes de qualquer linha da matriz da Tabela 8.12, que representa um experimento, teremos automaticamente o valor da resposta:

$$y = 67,75 + 11,25T - 6,75C - 4,25TC \quad (8.22)$$

O exemplo anterior apresenta apenas 2 variáveis. Para um número maior, ou caso seja necessário plotar gráficos, como o gráfico de superfície de resposta, a execução torna-se complicada. Pode-se também utilizar planilhas mais sofisticadas (TEÓFILO; FERREIRA, 2006), contudo existem *softwares* gratuitos que também podem ser usados, Scilab, Portal Action e o R Project. Para a maioria dos exemplos, será usado o *software* gratuito R Project (R, 2012). O pacote escolhido para realização dos experimentos foi "qualityTools" (ROTH, 2012). Existe a opção de realizar o planejamento acessando link:

http://webapps.r-qualitytools.org/brew/facDesign/facDesign.html

Seleção de variáveis (delineamento experimental tipo Plackett-Burman)

O delineamento do tipo Plackett-Burman para seleção de variáveis gera um experimento no qual o número de corridas é múltiplo de 4 (PLACKETT; BURMAN, 1946). Ao gerar a matriz, o número de colunas é diferente do número de fatores. São as chamadas colunas inertes, utilizadas para o cálculo do resíduo (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003). Recomenda-se que o planejamento tenha, no mínimo, 4 ensaios a mais do que o número de variáveis (RODRIGUES; IEMMA, 2009). A partir dos comandos contidos na Tabela 8.18, é possível gerar o experimento no R. Para a realização do experimento do tipo Plakett-Burman, será usado o pacote FrF2 (http://cran.r-project.org/web/packages/FrF2/FrF2.pdf). Serão escolhidos os dados do planejamento fatorial completo, capítulo de fotocatálise, o planejamento tem 16 ensaios, sendo 4 no ponto central. O procedimento é simples, digita-se a biblioteca, library (FrF2); digita-se o nome do conjunto de dados com o número de ensaios e se determina o número de ensaios, número de replicatas, e é definido o número de variáveis dat = pb (...); entra-se com a variável resposta, y = c (...); dat = add.response (dat, y, replace = FALSE) e, finalmente, com o modelo, LinearModel.1 < -lm(y ~ ...data = dat), summary (LinearModel.1); é possível também realizar a análise gráfica de resíduos pelo comando plot (lm.1) (Tabela 8.19).

Tabela 8.18 – Comandos para execução de planejamento Plackett-Burman no R

#Experimento Plackett-Burman
Library (FrF2)
dat = pb (nruns = 12, n12.taguchi = FALSE, n factors = 12 -1, n center = 4, replications = 1, repeat.only = FALSE,
randomize = TRUE, seed = 30497, factor.names = list (A = c (-1,1), B = c (-1,1), C = c (-1,1), D = c (-1,1)))
y = c (56.3,52.2,56.8,71.2,69.2,76.6,54.5,76.6,58.4,62.1,43,71.1,49.7,74.8,44.5,59.54)
dat = add.response (dat, y, replace = FALSE)
LinearModel.1 < -lm (y ~ A + B + C + D, data = dat)
Summary (LinearModel.1)
Plot (lm.1)

Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 8.19 – Resultado da análise de regressão para o planejamento Plackett-Burman

#Experimento Plackett-Burman, resultados				
Coefficients:	Estimate	Std. Error	t value	Pr (> |t|)
(Intercept)	61.034	1.141	53.513	1.20e-14 ***
A	10.742	1.317	8.156	5.43e-06 ***
B	1.775	1.317	1.348	0.205
C	1.292	1.317	0.981	0.348
D	3.792	1.317	2.879	0.015 *
Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1				
Residual standard error: 4.562 on 11 degrees of freedom				
Multiple R-squared: 0.8758, Adjusted R-squared: 0.8307				
F-statistic: 19.4 on 4 and 11 DF, p-value: 6.049e-05				

Fonte: elaborada pelos autores.

Seleção de variáveis (fatorial fracionário)

É um tipo de delineamento utilizado para situações em que os efeitos de segunda ordem ou superiores possam ser considerados desprezíveis (RODRIGUES; IEMMA, 2009), seleção de variáveis. A geração de um experimento fatorial fracionário é realizada a partir de uma função geradora. Suponha que, em vez de realizar o experimento do tipo Plackett-Burman, realizemos um experimento fatorial do tipo 2^{4-1}_{IV}. Vamos entender a notação: o experimento, que inicialmente teria 16 experimentos mais 4 experimentos no ponto central, terá agora $2^3 + 4 = 12$ experimentos. Perceba que, para o planejamento Plakett-Burman, foram realizados 12pb + 4PC. O índice IV indica a resolução do experimento e é definido pela função geradora, I = ABCD, isto quer dizer que os sinais da 4ª variável serão obtidos por combinação das outras 3. Para um fatorial fracionário do tipo 2^{4-1}_{IV}, os efeitos principais não se misturam com interações de 2 fatores, mas estas, por sua vez, misturam-se entre si (NETO; SCARMINIO;

BRUNS, 2003). A partir dos comandos contidos na Tabela 8.19, é possível gerar o experimento no R.

Tabela 8.20 – Comandos para execução de planejamento fatorial fracionário no R

```
#Experimento fatorial fracionário
Library (qualityTools)
Dat = fracDesign (k = 4, gen = "D = ABC",centerCube = 4)
y < -c (76.9, 58.2, 75, 49.7, 71.1, 44.5, 56.3, 71.9, 52.2, 58.4, 59.54, 56.8)
response (dat) = data.frame (y)
lm.1 = lm (y~A + B + C + D, data = dat)
summary (lm.1)
```

Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 8.21 – Resultado da análise de regressão para o planejamento fatorial fracionário

```
#Experimento fatorial fracionário, resultados
Coefficients:  Estimate     Std.    Error    t value Pr(>|t|)
(Intercept)    60.8783     1.4767   41.226   1.29e-09 ***
A              10.7125     1.8086   5.923    0.000586 ***
B               0.6125     1.8086   0.339     0.744792
C               1.9375     1.8086   1.071     0.319576
D               2.9375     1.8086   1.624     0.148356
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
Residual standard error: 5.115 on 7 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.8478,     Adjusted R-squared: 0.7608
F-statistic: 9.746 on 4 and 7 DF,  p-value: 0.00546
```

Fonte: elaborada pelos autores.

Experimento fatorial completo com ponto central

Para fatorial completo com ponto central, usaremos a Tabela 8.22.

Tabela 8.22 – Comandos para execução de planejamento fatorial completo com ponto central no R

```
Fatorial completo com ponto central
Library (qualityTools)
dat.1 = facDesign (k = 4, centerCube = 4)
y = c (56.3, 44.5, 69.2, 49.3, 71.1, 43, 52.2, 75, 49.7, 74.8, 54.5, 71.9, 56.8, 58.4, 71.2, 58.2,
76.6, 62.1, 76.9, 59.54)
Response (dat.1) = y
lm.1= lm (y ~ A + B + C + D, data = dat.1)
summary (lm.1)
anova (lm.1)
```

Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 8.23 – Resultado da análise de regressão para o planejamento composto central rotacional

Fatorial completo com ponto central, resultados.

```
lm.default (formula = y ~ A + B + C + D, data = dat1.cp)
Residuals:
   Min      1Q  Median      3Q     Max
-9.3620 -2.3070  0.1755  3.1192  5.5755
Coefficients:
            Estimate   Std.  Error  t value  Pr(>|t|)
(Intercept)  61.5620  0.9877  62.326  < 2e-16 ***
A            10.5375  1.1043   9.542  9.23e-08 ***
B             1.1875  1.1043   1.075  0.2992
C             1.7375  1.1043   1.573  0.1365
D             3.2250  1.1043   2.920  0.0106 *
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
Residual standard error: 4.417 on 15 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.8731,    Adjusted R-squared: 0.8393
F-statistic: 25.8 on 4 and 15 DF, p-value: 1.424e-06
```

Fonte: elaborada pelos autores.

Comparando os valores dos coeficientes obtidos pelo experimento do tipo Plackett-Burman e o fatorial fracionário com o experimento fatorial completo, podemos perceber que os experimentos de seleção de variáveis são adequados para se avaliar os efeitos principais e a estimativa dos coeficientes como bem próximos aos valores obtidos com o experimento fatorial completo.

Estudo de caso 2: adsorção de sulfato em bagaço de coco verde modificado com sal quaternário de amônio

Para determinar a eficiência no preparo do material adsorvente, foi realizado um experimento fatorial completo. Foram escolhidos 3 fatores, dois níveis, os ensaios foram realizados em triplicata, os fatores utilizados foram concentração do agente quaternizante (C), temperatura (T), pressão (P). O preparo do material adsorvente seguiu a adição de um sal quaternário de amônio, cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (QUAT 188, Down Chemical), seguido de tratamento térmico e pressão em dois níveis (LIMA *et al.,* 2012).

Vamos detalhar agora os procedimentos utilizados para a realização dos experimentos. O experimento fatorial completo pode ser executado pelo *software* estatístico R seguindo os passos das Tabelas 8.21 e 8.22:

Passo 1: Com o *software* R instalado, instalar o pacote de experimento fatorial digitando o comando library (qualityTools) e pressionar Enter;

Passo 2: Definir o número de variáveis (k), o número de ensaios no ponto central e o número de replicatas, digite exp1 = facDesign (k = 3, centerCube = 0, replicates = 3) e pressione Enter. Em nosso exemplo, o número de variáveis é 3, não tem ponto central, e o número de replicatas também é 3;

Passo 3: Definir o nome das variáveis, unidades de medida e os níveis de variação; digite os comandos abaixo e digite Enter. Os níveis dos fatores foram temperatura (60-80 °C), volume de agente quaternizante por grama de material (1-2mL/g), pressão (720-760mmHg);

Passo 4: exibir o resumo do experimento na tela, command summary (exp1); pressione Enter; na saída do programa: a coluna "RunOrder" é a ordem dos seus experimentos, as colunas A, B e C são as variáveis com o nível de variação que deverá ser testada, e y é a coluna das respostas obtidas para os experimentos, que no momento está vazia e é preenchida com NA;

Passo 5: Colocar o resultado dos experimentos no vetor y abaixo e anexar ao seu experimento, digitar os resultados dos experimentos conforme está a seguir.

Tabela 8.24 – Passo 1-5 para planejamento fatorial completo no R

#Passo 1 – Passo2 – Passo 3	#Passo 4 – Passo 5
# Experimento factorial completo Library (qualityTools) exp1 = facDesign (k = 3 , replicates = 3) names (exp1) = c (“Temperatura”, “Concentração”, “Pressão”) units (exp1) = c (“°C”, “mL/g”, “mmHg”) lows (exp1) = c (60, 1,720) highs (exp1) = c (80,2,760) summary (exp1)	y = c (1.60, 1.85, 1.40, 1.76, 1.70, 1.54, 0.37, 0.40, 0.46, 1.70, 1.80, 1.90, 0.30, 0.35, 1.74, 1.55, 1.80, 1.75, 1.50, 1.55, 0.60, 1.80, 0.55, 1.52) response (exp1) = data.frame(y) summary (exp1)
#Saída no R Information about the factors: A B C low 60 1 720 high 80 2 760 name Temperatura Concentração Pressão unit °C mL/g mmHg type numeric numeric numeric ---------- StandOrder RunOrder Block A B C y 6 6 1 1 1 -1 1 NA 4 4 2 1 1 1 -1 NA 11 11 3 1 -1 1 -1 NA 24……	#Saída no R Information about the factors: A B C low 60 1 720 high 80 2 760 name Temperatura Concentração Pressão unit °C mL/g mmHg type numeric numeric numeric ---------- StandOrder RunOrder Block A B C y 6 6 1 1 1 -1 1 1.60 4 4 2 1 1 1 -1 1.85 11 11 3 1 -1 1 -1 1.40 24……

Fonte: elaborada pelos autores.

Os passos 6-9 são a presentados na Tabela 8.22.

Passo 6: realizar teste de significância do modelo digitando o código. São realizadas, então, a análise de variância do modelo e a análise de resíduos;

Passo 7: plotar os gráficos de efeitos principais e efeitos de interação;

Passo 8: digitar o código para obter o gráfico de pareto e o gráfico plot normal;

Passo 9: digitar o código para obter os gráficos de superfície de resposta e superfície de contorno (Figura 8.18).

Tabela 8.25 – Comandos para execução de planejamento fatorial completo

#Passo 6

```
lm.1 = lm (y~A*B*C,data = exp1)
summary (lm.1)
aov.lm1 = aov (lm.1)
summary (aov.lm1)
plot (lm.1)
lm.default(formula= y~A*B*C,data = exp1)

Residuals:
 Min       1Q       Median      3Q     Max
-0.78667 -0.05833   -0.00333  0.11417  0.40333

Coefficients:
Estimate   Std. Error   t value    Pr( > |t|)
(Intercept)  1.312083   0.053595  24.482  4.15e-14 ***
A            0.417083   0.053595   7.782  7.92e-07 ***
B            0.081250   0.053595   1.516  0.149024
C           -0.238750   0.053595  -4.455  0.000399 ***
A:B         -0.002083   0.053595  -0.039  0.969473
A:C          0.209583   0.053595   3.911  0.001246 **
B:C         -0.067917   0.053595  -1.267  0.223209
A:B:C        0.055417   0.053595   1.034  0.316515
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.2626 on 16 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.8629,    Adjusted R-squared: 0.8029
F-statistic: 14.38 on 7 and 16 DF, p-value: 8.029e-06
```

#Passo 7

```
effectPlot (exp1, classic = TRUE)
interactionPlot (exp1)
#Passo 8

paretoPlot (exp1, alpha = 0.01)
normalPlot (exp1, alpha = 0.01)

#Passo 9
wirePlot(A,B,y,data = exp1)
contourPlot(A,B,y,data = exp1)
wirePlot(A,B,y,data = exp1)
wirePlot(A,C,y,data = exp1)
wirePlot(B,C,y,data = exp1)
contourPlot(A,B,y,data = exp1)
contourPlot(A,C,y,data = exp1)
contourPlot(B,C,y,data = exp1)
```

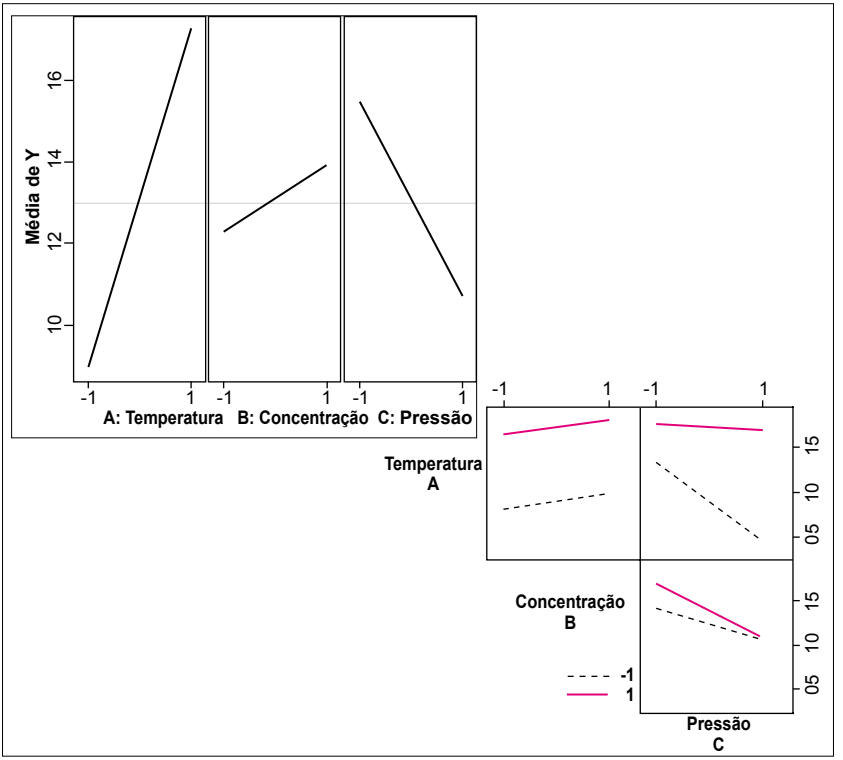
Fonte: elaborada pelos autores.

O *software* R requer do analista a escolha do nível de significância dos efeitos, linha Signif codes. Ao nível de significância de 0,01, são significativos os efeitos A, C e A:C. C (pressão) tem um efeito coeficiente estimado negativo indicando que um aumento no valor da pressão de 720mmHg para 760mmHg ocasiona uma redução na resposta. A partir desses resultados, é possível montar o modelo de regressão ajustado (equação 8.23).

$$y = 1{,}31 + 0{,}20A - 0{,}12C + 0.104AC \qquad (8.23)$$

Os outros termos foram omitidos do modelo, pois não são significativos. É possível verificar pelo gráfico dos efeitos principais que o aumento da temperatura e pressão favorece na melhoria das propriedades de adsorção do adsorvente, enquanto que o efeito da pressão é negativo indicando que um aumento da pressão implica em perda de eficiência (Figura 8.16 (a)), para os efeitos de interação.

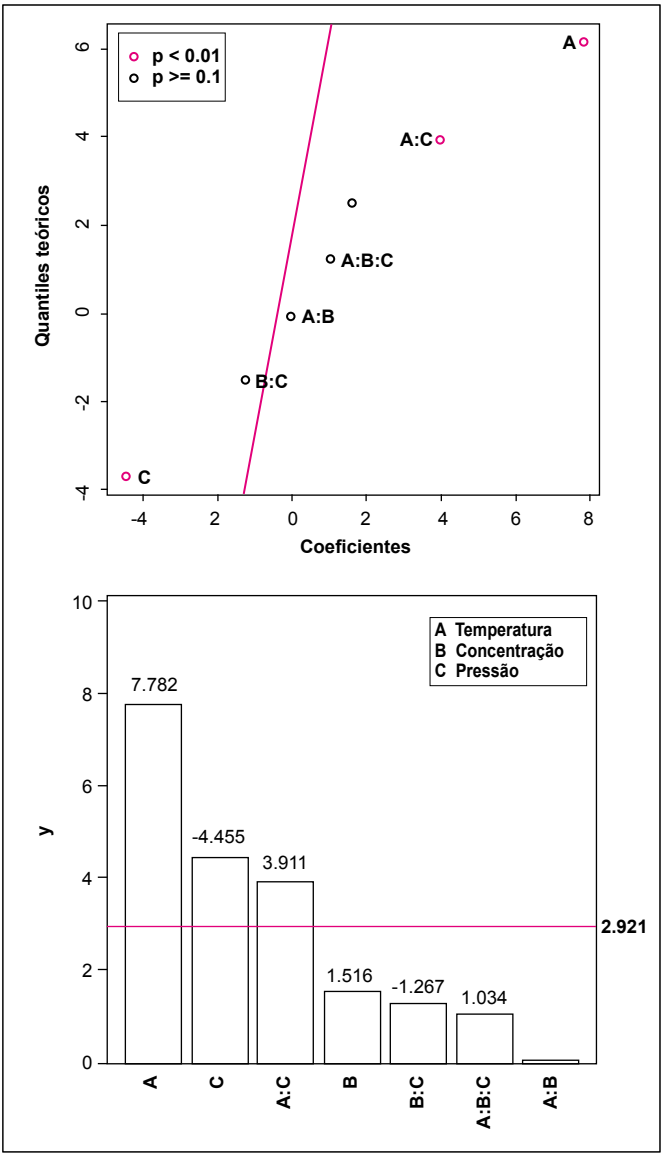
Figura 8.16 – Gráfico com efeitos principais e efeitos de interação para o experimento fatorial



Fonte: elaborada pelos autores.

Resultado semelhante se obtém com o gráfico de probabilidade normal e gráfico de pareto, onde se percebem os efeitos mais significativos relacionados a A, AC e C (Figura 8.17).

Figura 8.17 – Gráfico de pareto e probabilidade normal

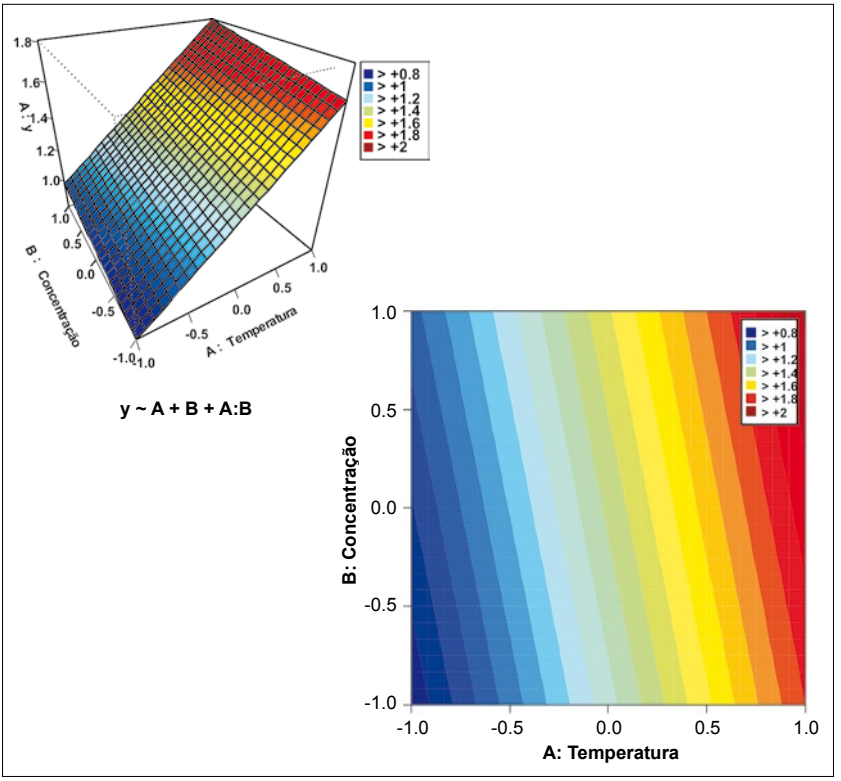


Fonte: elaborada pelos autores.

Pelo gráfico de superfície de resposta, é possível ver que o aumento na capacidade de adsorção é influenciado pela alteração nas variáveis de síntese do adsorvente, tais como redução de pressão, aumento de temperatura e interação da temperatura com a pressão. Na Figura 8.18(a, b), as superfícies de respostas não apresentam curvatura, enquanto que a superfície de resposta de pressão x concentração apresenta uma pequena torção indicando um efeito de interação.

Nos gráficos de contorno, é possível visualizar a curvatura mais acentuada na Figura 8.18(a), e, por meio das curvas de contorno, é possível verificar as curvas equipotenciais e encontrar o ponto de melhor rendimento no preparo do material adsorvente.

Figura 8.18 – Gráfico de superfície de resposta e gráfico de contorno



Fonte: elaborada pelos autores.

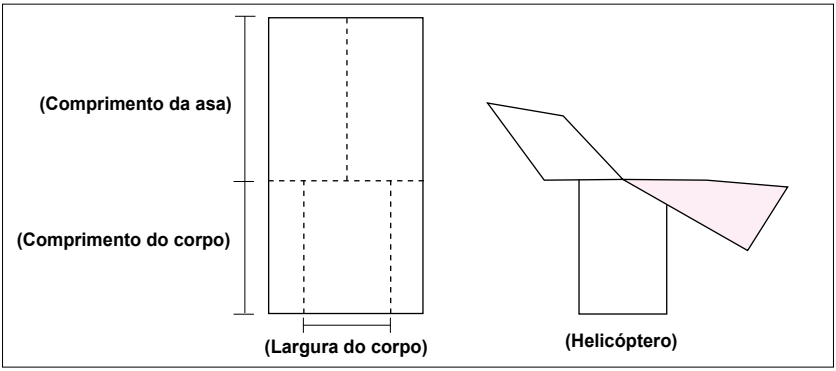
Experimentos de superfície de resposta

Experimentos de superfície de resposta são aplicados nas mais diversas áreas como otimização de separação de compostos em cromatografia gasosa.

Delineamento composto central rotacional

Para demonstração desse planejamento, será usada uma adaptação do exemplo de otimização de um helicóptero de papel, utilizado no ensino de planejamento fatorial, as variáveis são do tamanho da asa, comprimento do corpo e largura do corpo (Figura 8.19). Os comandos para execução do planejamento aparecem na Tabela 8.26.

Figura 8.19 – Experimento com helicóptero de papel



Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 8.26 – Bloco de comandos para delineamento composto central rotacional

Delineamento composto central rotacional
#DCCR
Library (qualityTools)
exp2 = rsmDesign (k = 3, alpha = “rotatable”, cc = 2, cs = 2)
exp2 = randomize (exp2 , so = TRUE) # aleatorização
names (exp2) = c (“CA”, “CC”, “LC”)
units (exp2) = c (“cm”, “cm”, “cm”)
lows (exp2) = c (3, 3, 2) #optional
highs (exp2) = c (5, 5, 3) #optional
summary (exp2)
y = c (3.63, 4.53, 3.85, 3.52, 4.30, 5.96, 2.52, 2.63, 2.07, 2.63, 2.07, 3.29, 3.30, 2.85, 2.41, 2.96, 2.96, 2.30)

(continuação Tabela 8.26)

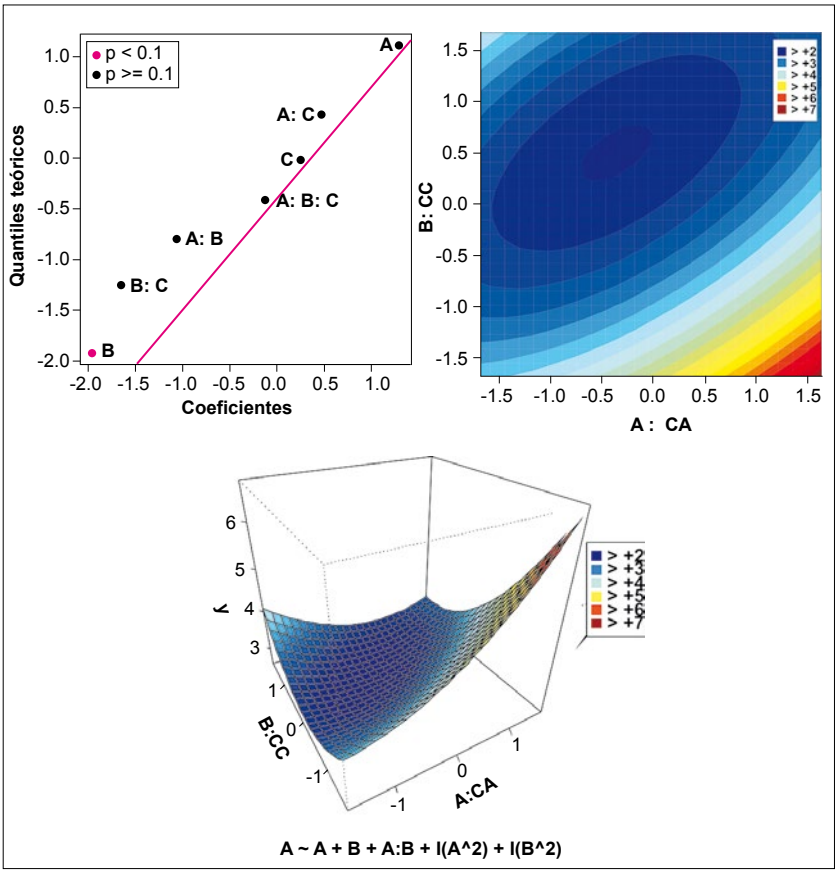
```
# Delineamento composto central rotacional

response (exp2) = data.frame (y)
summary (exp2)
lm.1 = lm (y~A*B*C, data = exp2)
summary (lm.1)
anova (lm.1)
aov.lm1 = aov (lm.1)
summary (aov.lm1)
plot (lm.1)
paretoPlot (exp2, alpha = 0.1)
normalPlot (exp2)
wirePlot (A,B,y, data = exp2) # gráfico de superfície
contourPlot (A,B,y, data = exp2) #gráfico de contorno
```

Fonte: elaborada pelos autores.

Para o delineamento composto central rotacional, a linha de comando "exp1 = facDesign (k = 3, replicates = 3)" será substituída por "exp2 = rsmDesign (k = 2, alpha = "rotatable", cc = 3, cs = 2)". Como no experimento fatorial completo, "k" indica o número de fatores, o valor de alfa indica como serão distribuídos os pontos axiais, podendo assumir "rotatable", "orthogonal" ou um valor específico; "cc" é o mesmo comando "centercube"; "cs" é o número de pontos estrela. O restante dos comandos é idêntico ao experimento fatorial completo. Os resultados são apresentados na Figura 8.20, sendo que, na Figura 8.20 (a), podemos perceber que apenas o comprimento do corpo foi significativo para o tempo de permanência do helicóptero no ar. Nas Figuras 8.20 (a), (b) e (c), são mostrados os gráficos de quantiles teóricos, superfície de resposta e de contorno, onde um menor comprimento de corpo e maior comprimento de asa indicam maior tempo de permanência no ar. Esse é apenas um exemplo para ilustrar a aplicação de DCCR.

Figura 8.20 – Gráficos de superfície resposta e de contorno



Fonte: elaborada pelos autores.

Experimento tipo Box-Behnken

Experimento tipo Box-Behnken é uma alternativa ao DCCR e tem sido muito utilizado em vários trabalhos que envolvem otimização de superfície de resposta, como descoloração de corantes, investigação de propriedades de sílica mesoporosa (ARUNACHALAM; ANNADURAI, 2011; MICHAUX *et al.,* 2013). Na Tabela 8.27, é apresentado o bloco de comandos para execução do planejamento. Serão usadas as bibliotecas Doe.wrapper e rsm, para mais detalhes, deve-se

consultar a ajuda do *software* digitando help(função) – para o nosso caso help(Doe.wrapper), help(rsm) ou ??rsm – para outros questionamentos, consultar Lenth (2009).

Tabela 8.27 – Bloco de comandos para experimento do tipo Box-Behnken.

#Experimento tipo BoxBehnken
Library (DoE.wrapper)
Dat = bbd.design (nfactors = 3, ncenter = 5, randomize = TRUE, seed = 12416, factor.names = list (A = c (-1, 1), B = c (-1,1), C = c (-1,1)))
Y = c (15,15,17,13,15,18,17,19,17,23,23,12,13,23,19,15,18)
Dat = add.response (dat,y, replace = FALSE)
datlm.1 < - lm (y ~ (A + B + C)^2 + I(A^2) + I(B^2) + I(C^2) , data = dat)
summary (datlm.1)
dat.coded = code.design (dat)
dat.rsm = rsm (y ~ FO (x1, x2, x3) + TWI (x1, x2, x3) + PQ(x1, x2, x3),data=dat.coded)
summary (dat.rsm)
persp (dat.rsm , as.list (c (~x2*x3)), contours = “col”, col = rainbow (30, end = 5/6), atpos = 1)
contour (dat.rsm, as.list (c (~x2*x3)), image = TRUE, atpos = 1)
hist (resid (dat.rsm), xlab = “Resíduos”, ylab = “Frequência”, main = “Histograma dos Resíduos”)
qqnorm (resid (dat.rsm), xlab = “Quantis teóricos”, ylab = “Quantis amostrais”, main = “Gráfico Q-Q dos Resíduos”)
qqline (resid (dat.rsm), col = 2)
plot (fitted (dat.rsm), resid (dat.rsm), xlab = “Valores ajustados”, ylab = “Resíduos”, main = “"Resíduos x Valores Ajustados”)
abline (h = 0, lty = 2, col = 2)
plot (resid (dat.rsm), type = “o”, xlab = “Ordem”, ylab = “Resíduos”, main = “Resíduos x Ordem”)
abline (h = 0, lty = 2, col = 2)
steepest (dat.rsm, dist = c (0.1, 0.7, 1))
canonical.path (dat.rsm, dist = seq (-5, 5, by = 0.5))

Fonte: elaborada pelos autores.

Matrix Doehlert

A matriz Doehlert também pode ser utilizada em experimentos de adsorção, desde o preparo até a aplicação (BIANCHIN *et al.,* 2008). Infelizmente, poucos são os *softwares* com esse tipo de planejamento em suas rotinas, o MODDE é um deles, como já foi citado anterior-

mente; para o planejamento com duas variáveis, podem-se utilizar planilhas no Excel pré-definidas ou, ainda, configurar o código no R.

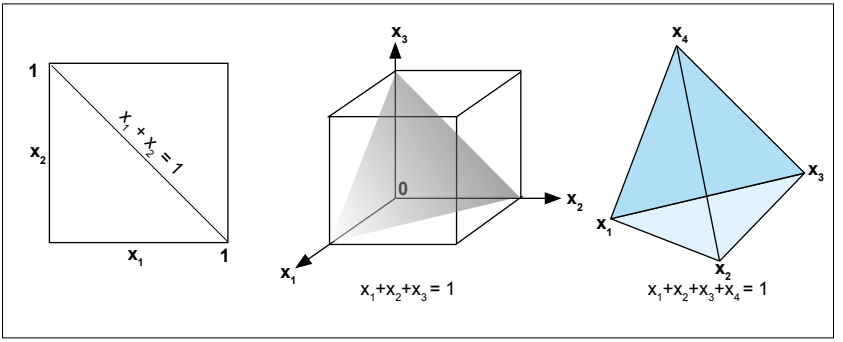
Experimento de mistura

Um experimento de mistura é um tipo especial de experimento de superfície de resposta (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2009). Os delineamentos de experimentos anteriormente mostrados são realizados com variáveis independentes, o que não ocorre para experimentos de mistura. A resposta depende apenas das proporções e não da quantidade total (SCHEFFÉ, 1958). A proporção pode ser por volume, peso ou por moles. Quando se determina a composição de um, a proporção do outro é automaticamente definida, pois as variáveis são dependentes, para o caso de um experimento de mistura de três componentes, quando se determina a composição de dois deles, o terceiro fica definido.

$$\sum_{i=1}^{q} x_i = 1 \tag{8.24}$$

Para um experimento de mistura de dois componentes, a composição se situa em uma linha reta, para uma mistura de três componentes, a composição se situa em um triângulo, e, para uma mistura de 4 componentes, a composição se situa em um tetraedro (Figura 8.21):

Figura 8.21 – Esquema de representação de experimento de mistura



Fonte: elaborada pelos autores.

A escolha da composição de solventes em HPLC é um exemplo de experimento de mistura (BORGES *et al.,* 2007a), consórcio bacteriano para descoloração de corantes têxteis (AYED; ACHOURSAMI; BAKHROUF, 2011); preparação de materiais adsorventes (CHEN *et al.,* 2010); remoção de mistura de íon em diferentes concentrações por membrana filtrante (SANTAFÉ-MOROS *et al.,* 2005); preparação de catalisadores (DINGSTAD; EGELANDSDAL; NÆS, 2003; CARVALHO; RUOTOLO; FERNANDEZ-FELISBINO, 2013; HOSSEINI *et al.,* 2013). Por exemplo, considere a preparação de um catalisador de Fe/Co composto por uma mistura de dois metais:

– catalisador 1: 90% de ferro, 10% de cobalto;
– catalisador 2: 50% de ferro, 50% de cobalto;
– catalisador 3: 10% de ferro, 90% de cobalto.

O espaço fatorial para um experimento de mistura é um simplex, o termo "simplex design" é utilizado para N experimentos situados no simplex (SCHEFFÉ, 1958).

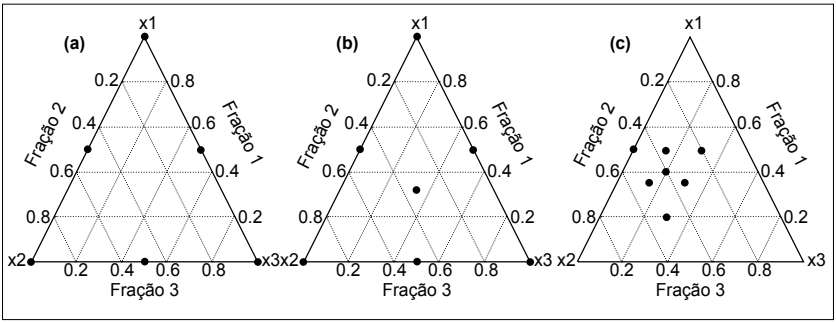
Serão abordados três tipos principais de experimentos de mistura, "Simplex Lattice Designs", "Simplex-Centroid Design" e "Extreme Vertices Designs".

"Simplex Lattice Designs"

Os pontos são distribuídos uniformemente sobre o espaço fatorial, as proporções usadas para cada fator têm m + 1 valores espaçados igualmente de 0 a 1, xi = 0, 1/m, 2/m, ..., 1, e todas as misturas possíveis com essas proporções para cada fator são usadas. Para um experimento com q fatores, temos {q, m}, {3, 2}; com 3 fatores, temos os pontos 0, 1/2, 1., (x1, x2, x3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2) (Figura 8.22). Para um experimento{3, 3}, temos os pontos 0, 1/3, 2/3, 1. O número de pontos do experimento será dado pela Equação 8.25; para um experimento de mistura {3, 2}, teremos 6 pontos:

$$y = \binom{q+m-1}{m} = \binom{3+2-1}{2} = \binom{4}{2} = \frac{4!}{2!(4-2)!} = 6 \qquad (8.25)$$

Figura 8.22 – Experimento de mistura tipo "lattice" (a), "centroid" (b), "extreme vértice" (c)



Fonte: elaborada pelos autores.

Os polinômios canônicos de Scheffé são usados para um modelo de regressão da mistura. São usados os modelos linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo (equações 8.26 a 8.29) (REIS; ANDRADE, 1996).

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (8.26)$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 \quad (8.27)$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + ... + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (8.28)$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + g_{12}(x_1 - x_3) + g_{13}(x_1 - x_3) + g_{23}(x_2 - x_3) + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (8.29)$$

Interpretação dos coeficientes dos modelos de mistura:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (8.30)$$

βi é a resposta esperada quando $xi = 1$ e $xj = 0$ ("mistura pura");
$\beta i + \beta j + \beta ij$ é a resposta esperada quando $xi + xj = 1$;
βij indica o efeito de "interação":
– $\beta ij > 0$: "mistura sinérgica";
– $\beta ij < 0$: "mistura antagônica".

"Simplex-Centroid Design"

Corresponde a um experimento de mistura de proporções iguais, com q componentes e 2^q - 1 pontos (SCHEFFE, 1963) que representam a mistura de todos os possíveis subconjuntos de q componentes, presentes em iguais proporções. Para um experimento de mistura de 3 componentes, temos 2^3-1= 7 experimentos.

"Extreme Vertices Designs"

Um experimento de mistura desse tipo é um experimento que trabalha com pseudocomponentes. Nesse caso, alguns fatores têm restrições. Por exemplo, suponha que estamos preparando uma resina trocadora de íons com as seguintes restrições para os componentes:

$X_1 \leq 50\%$;

$1 \leq X_2 \leq 2\%$;

$X_3 \leq 4\%$;

$X_1 + X_2 + X_3 = 50\%$;

Experimento Simplex lattice x Simplex centroid

- A estrutura simplex permite uma grade fina da região experimental;
- {p, m} "Simplex lattice" não pode detectar sinergias de ordem superior m;
- "Simplex centroid" pode ser executado sequencialmente (primeiro, misturas puras, depois, misturas binárias);
- Ambos os modelos têm a maioria dos seus pontos no limite (pelo menos um fator igual a 0).

Recomendações gerais para projetos de misturas

As principais recomendações são (NIST Handbook):

- permitir graus de liberdade suficientes (# pontos de design - # termos do modelo) para permitir uma estimativa precisa da variância;
- adicionar pontos no interior para aumentar a cobertura da região experimental;
- realizar o teste de falta de ajuste, se houver repetições;
- usar o modelo linear quando triagem, use modelos de ordem superior para otimização;
- pseudocomponentes podem ser usados quando há mais restrições sobre os ingredientes da mistura, como $0 \leq xi \leq 0,3$.

Exemplos

Segue um exemplo de experimento de mistura do tipo "Simplex lattice design" sem ponto central e sem pontos axiais, exemplo clássico de experimento de mistura (CORNELL, 2002). Para execução do exemplo, é necessário carregar a biblioteca por meio do comando library (qualityTools) (Tabela 8.28).

Tabela 8.28 – Experimento de mistura tipo "simplex lattice"

```
library (qualityTools) # Exemplo retirado de Cornell (2002).
mdo = mixDesign (3,2, center = FALSE, axial = FALSE, randomize = FALSE,
replicates = c (1,1,2,3))
#set names (optional)
Names (mdo) = c ("polyethylene", "polystyrene", "polypropylene")
Elongation = c (11.0, 12.4, 15.0, 14.8, 16.1, 17.7, 16.4, 16.6, 8.8, 10.0, 10.0,9.7, 11.8, 16.8, 16.0)
Response (mdo) = elongation
Summary (mdo)
lm.1 = lm (elongation~A+B+C, data = mdo)
Summary (lm.1)
```

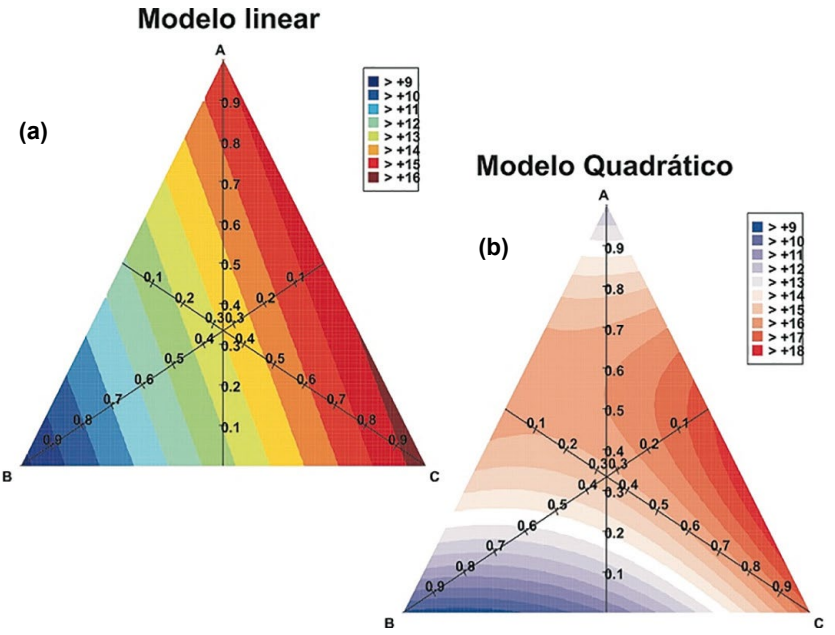
(continuação Tabela 8.26)

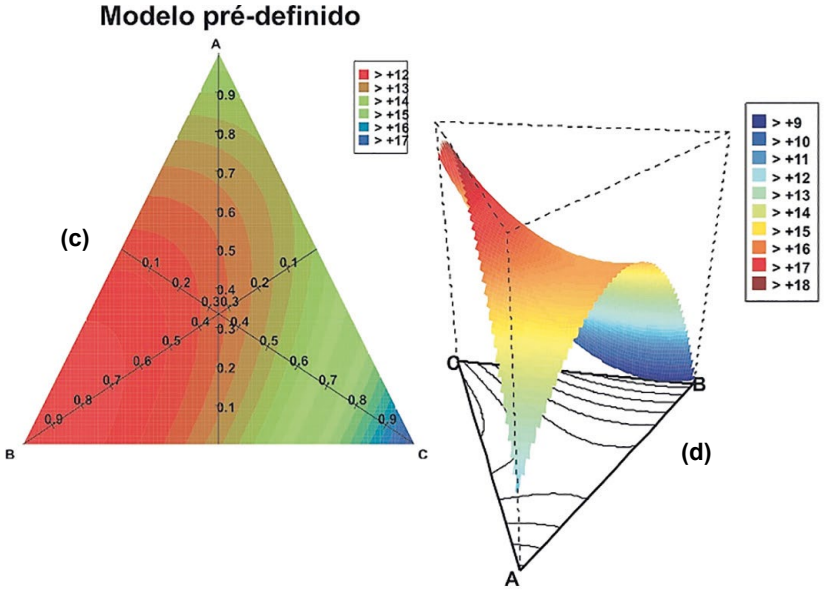
lm.1 = lm (elongation~A+B+C+A*B+A*C+B*C, data = mdo)
Summary (lm.1)
contourPlot3 (A, B, C, elongation, data = mdo, form = "quadratic")
wirePlot3 (A, B, C, elongation, data = mdo, form = "quadratic", theta = 190)
wirePlot3 (A, B, C, elongation, data = mdo, form = "quadratic", phi = 390, theta = 0)
wirePlot3 (A, B, C, elongation, data = mdo, form = "quadratic", phi = 90)

Fonte: elaborada pelos autores.

A Figura 8.23 representa o gráfico de contorno de um modelo linear, sendo Figura 8.23(a), quadrático; Figura 8.23(b), um modelo pré-definido; Figura 8.23(c); e a superfície de resposta, Figura 8.23(d). Para gerar o modelo de regressão, podem ser empregados os mesmos comandos usados no experimento fatorial. Para gerar um experimento do tipo centroide, basta trocar o comando type = "lattice" por type = "centroid".

Figura 8.23 – Gráfico de experimento de mistura





Fonte: elaborada pelos autores.

O mesmo experimento pode ser realizado para o delineamento tipo “Simple centroid design”, alterando o comando type = “centroid”. Outra biblioteca que também pode ser utilizada no R é a mixexp. Na Tabela 8.29, são apresentadas as linhas de comando para os três principais tipos de experimentos, “simplex lattice design”, “simplex centroid design” e “extreme vertice design”.

Tabela 8.29 – Bloco de comandos para experimento de mistura

#Simples lattice design	#Simplex centroid design
#simple Lattice design. library (mixexp) dat < -SLD (3, 2) x1 < -c (1, 0.5, 0, .5, .5, 0) x2 < -c (0, .5 ,1, 0, .5,0) x3 < -c (0, 0, 0, .5, .5, 1) DesignPoints (x = x1, y = x2, z = x3) dat<-data.frame (x1, x2, x3) DesignPoints (des = dat) y<-c (2.4, 3.5, 3.2, 5, 6.3, 2.3) dat < -data.frame (x1, x2, x3, y) lm.1 = lm (y~x1 + x2 + x3, data = dat) summary (lm.1) dat Effplot(dat,2,1) MixturePlot(dat$x3,dat$x2,dat$x1,dat$y, x3lab="Fraction x3", x2lab="Fraction x2", x1lab="Fraction x1", cornerlabs=c("x3","x2","x1"),constrts=FALSE, contrs=TRUE,cols=TRUE, mod=2,n.breaks=9)	#simple centroid design. library (mixexp) dat < -SCD (3) x1 < -c (1, 0, 0, 0.5, 0.5, 0, 0.3333333) x2 < -c (0, 1, 0, 0.5, 0, 0.5, 0.3333333) x3 < -c (0, 0, 1, 0, 0.5, 0.5, 0.3333333) DesignPoints (x = x1, y = x2, z = x3) dat < -data.frame(x1, x2, x3) DesignPoints (des = dat) y < -c (2.4, 3.5, 3.2, 5, 6.3, 2.3, 3) dat < -data.frame (x1, x2, x3, y) lm.1 = lm (y~x1 + x2 + x3, data = dat) summary (lm.1) dat Effplot(dat,2,1) MixturePlot(dat$x3,dat$x2,dat$x1,dat$y, x3lab="Fraction x3", x2lab="Fraction x2", x1lab="Fraction x1", cornerlabs=c("x3","x2","x1"),constrts=FALSE, contrs=TRUE,cols=TRUE, mod=2,n.breaks=9)

#Extreme vértice design

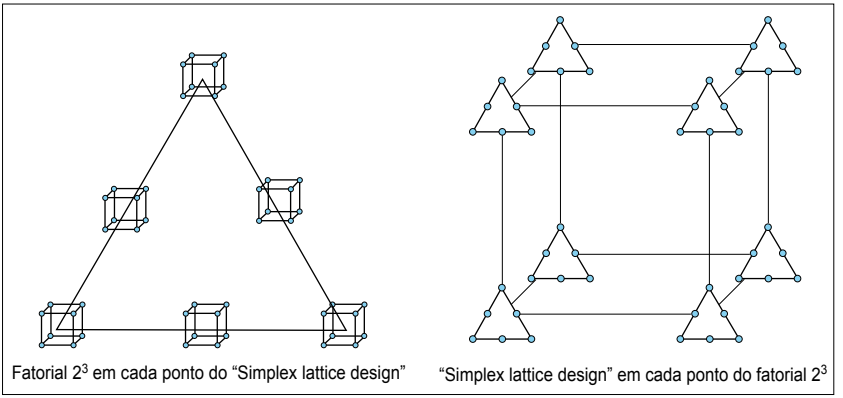
Extreme vértice design
#Xvert(nfac,x1,x2,x3,x4,x5,x6,x7,x8,x9,x10,x11,x12,ndm)
library(mixexp)
dat < -Xvert (3, x1 = c (0, .3), x2 = c (.45, .65), x3 = c (.05, .8))
x1 < -c (0, 0.3, 0, 0.3, 0.15)
x2 < -c (0.45, 0.45, 0.65, 0.65, 0.55)
x3 < -c (0.55, 0.25, 0.35, 0.05, 0.3)
DesignPoints (x = x1, y = x2, z = x3)
dat < -data.frame (x1, x2, x3)
dat
Design Points (des = dat)
y < -c (2.4, 3.5, 3.2, 5, 6.3)
dat < -data.frame (x1, x2, x3, y)
lm.1 = lm (y~x1 + x2 + x3, data = dat)
summary (lm.1)
Effplot (dat, 2,1)
Mixture Plot (dat$x3, dat$x2, dat$x1, dat$y, x3lab = "Fraction x3",
x2lab = "Fraction x2", x1lab = "Fraction x1", corner.labs = c ("x3", "x2", "x1"), constrts =
FALSE, contrs = TRUE, cols = TRUE, mod = 2, n.breaks = 9)

Fonte: elaborada pelos autores.

Experimento fatorial com mistura

Em determinadas condições de um experimento de mistura, não só a composição afeta a variável resposta, mas as condições sob as quais são realizados os experimentos. Na Figura 24 (a), temos um fatorial 2^3 para cada ponto do "simplex lattice design". Na Figura 24 (b), temos um planejamento do tipo "simplex lattice design" em cada ponto do fatorial 2^3. Esses tipos de experimentos têm grande aplicação em separações cromatográficas, mas também têm aplicação em processos de adsorção aplicados a tratamento de esgoto (RODRIGUES; MACIEL FILHO; MAUGERI, 1993; HEYDEN; QUESTIER; MASSART, 1998; BORGES *et al.,* 2007; CHEN; SU; HSU, 2012).

Figura 8.24 – Experimento fatorial de mistura



Fonte: elaborada pelos autores.

Referências

ALLEN, S. J. *et al*. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, v. 88, p. 143-152, 2003.

ANTONOPOULOU, M.; PAPADOPOULOS, V.; KONSTANTINOU, I. Photocatalytic oxidation of treated municipal wastewaters for the removal of phenolic compounds: optimization and modeling using

response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 87, p. 1385-1395, 2012.

ARUNACHALAM, R.; ANNADURAI, G. Optimized response surface methodology for adsorption of dyestuff from aqueous solution. *Journal of Environmental Science and Technology*, v. 4, p. 65-72, 2011.

AYED, L.; ACHOURSAMI; BAKHROUF, A. Application of the mixture design to decolourise effluent textile wastewater using continuous stirred bed reactor. *Water SA*, v. 37, n. 1 p. 21-26, jan. 2011.

BATES, D. M.; WATTS, D. G. *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*. New York: John Wiley & Sons, 1988.

BIANCHIN, J. N. *et al*. Otimização multivariada e aplicação do sorvente SiO2-Nb2O5. *Eclética Química,* v. 33, n. 4, p. 25-32, 2008.

BINGOL, D.; TEKIN, N.; ALKAN, M. Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design. *Applied Clay Science*, v. 50, p. 315-321, 2010.

BOLSTER, C. H.; HORNBERGER, G. M. On the Use of Linearized Langmuir Equations. *Soil Science Society of America Journal,* v. 71, p. 1796-1806, 2006.

BORGES, C. N. *et al*. Unreplicated split-plot mixture designs and statistical models for optimizing mobile chromatographic phase and extraction solutions for fingerprint searches. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 89, p. 82-89, 15 nov. 2007.

BORGES, C. N. *et al*. Mixture–mixture design for the fingerprint optimization of chromatographic mobile phases and extraction solutions for Camellia sinensis. *Analytica Chimica Acta*, v. 595, p. 28-37, 9 jul. 2007.

BROWN, A. M. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, v. 65, p. 191-200, 2001.

CARVALHO, M. M.; RUOTOLO, L. A. M.; FERNANDEZ-FELISBINO, R. Synthesis of aluminophosphate by the ionothermal

method using factorial design. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 165, p. 163-167, 2013.

CAZETTA, A. L. *et al*. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal,* v. 174, p. 117- 125, 2011.

CHEN, R. *et al.* Application of simplex-centroid mixture design in developing and optimizing ceramic adsorbent for As(V) removal from water solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 131, p. 115-121, jun. 2010.

CHEN, W. J.; SU, W. T.; HSU, H. Y. Continuous flow electrocoagulation for MSG wastewater treatment using polymer coagulants via mixture-process design and response-surface methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 43, p. 246-255, mar. 2012.

CORNELL, J. A. *A primer on experiments with mixture.* [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

CORNELL, J. A. Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

DINGSTAD, G.; EGELANDSDAL, B.; NÆS, T. Modeling methods for crossed mixture experiments – a case study from sausage production. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 66, p. 175-190, 28 jun. 2003.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. *Applied regression Analysis*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998.

FEBRIANTO, J. *et al*. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A sumary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials,* v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMADA.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal,* v. 144, p. 235-244, 2008.

HEYDEN, Y. V.; QUESTIER, F.; MASSART, L. Ruggedness testing of chromatographic methods: selection of factors and levels. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 18, p. 43-56, 234 out. 1998.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 141, n. 1-33, p. 1-33, 2001.

HOSSEINI, S. A. e*t al*. Optimization and statistical modeling of 235 catalytic oxidation of 2-propanol over CuMnmCo2-mO4 nano spinels by unreplicated split design methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 166-171, 25 jan. 2013.

JI, F. *et al.* Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal,* v. 209, p. 325-333, 2012.

LENTH, R. V. Response-Surface Methods in R, Using rsm. *Journal of Statistical Software,* v. 32, p. 1-17, 2009.

LIMA, A. C. A. *et al.* Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal,* v. 185-186, p. 274-284, 2012.

LONG, C.; YU, W.; LI, A. Adsorption of n-hexane vapor by macroporous and hypercrosslinked polymeric resins: Equilibrium and breakthrough analysis. *Chemical Engineering Journal,* v. 221, p. 105–110, 2013.

MAZUCHELLI, J.; ACHCAR, J. A. Algumas considerações em regressão não linear. *Maringá,* v. 24, p. 1761-1770, 2002.

MCCOY, M. A.; LIAPIS, A. I. Evaluation of kinetic models for biospecific adsorption and its implications for finite bath and column performance. *Journal of Chromatography*, v. 548, p. 25-60, 1991.

MELO, D.Q., VIDAL, C. B., MEDEIROS, T.C., RAULINO, G. S. C., DERVANOSKI, A., PINHEIRO, M. C., NASCIMENTO, R. F. Biosorption of metal ions using a low cost modified adsorbent (Mauritia flexuosa): experimental design and mathematical modeling. *Environmental Technology*, v. 37, n.17, p. 2157-2171, 2016.

MENOUD, P.; CALVIN, L.; RENKEN, A. Modelling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 37, p. 89-101, 1998.

MESKI, S. *et al*. Factorial design analysis for sorption of zinc on hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1007-1017, 2011.

MICHAUX, F. *et al*. Investigation of properties of mesoporous silica materials based on nonionic fluorinated surfactant using Box–Behnken experimental designs. *Microporous and Mesoporous Materials,* v. 174, p. 135-143, 2013.

MONTGOMERY, D. C. *Introdução ao controle estatístico da qualidade.* 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. G. *Introduction to linear regression analysis*. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

MORADI, O. *et al*. Isotherm, thermodynamic, kinetics, and adsorption mechanism studies of Ethidium bromide by single-walled carbon nanotube and carboxylate group functionalized single-walled carbon nanotube. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 395, p. 224-229, 2013.

MOURA, C. P. *et al*. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene)from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science,* 363, p. 626-634, 2011.

MULINARI, D. R.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons dicromato nos compósitos celulose/zro2.nh2o preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. *Quimica Nova*, v. 29, p. 496-500, 2006.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. *Response Surface Metodology: Process and Production Otimization Using Design Experiemtn.* 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos:* pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3. ed. São Paulo: Unicamp, 2003.

NETO, V. de O. *et al*. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper(II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studie. *Bioresources and technology*, p. 3376-3395, 2011.

NIST Handbook.

PĂCURARIU, C. *et al*. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials. *Chemical Engineering Journal*, v. 222, p. 218-227, 2013.

PILLAI, M. G. *et al*. Optimization and analysis of nickel adsorption on microwave irradiated rice husk using response surfacemethodology (RSM). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, p. 291-301, 2009.

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*, v. 33, p. 305-325, 1946.

R. R Core Team (2012). R: *A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; NASCIMENTO, R. F. Role of surface chemistry and morphology in the reactive adsorption of metal ions on acid modified dry bean pods (phaseolus vulgaris l.) Organic polymers'. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 9, p. 1-10, 2018.

REIS, C.; ANDRADE, J. C. Planejamento Experimental para misturas utilizando cromatografia em papel, *Química Nova*, v. 19, n. 3, p. 313-319, 1996.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F.. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos.* 2. ed. Campinas: Casa do pão, 2009.

RODRIGUES, M. I.; MACIEL FILHO, R.; MAUGERI, F. Optimization of a process of continuos enzyme purification by surface response analysis. *Food Control*, v. 4, p. 144-148, 1993.

ROTH, T. qualityTools: Statistics in Quality Science. R package version 1.53, 2012.

SAADAT, S.; KARIMI-JASHNI, A. Optimization of Pb(II) adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies. *Chemical Engineering Journal,* v. 173, p. 743-749, 2011.

SADEGHI-KIAKHANI, M.; ARAMI, M.; K. Dye Removal from Colored-Textile Wastewater Using Chitosan-PPI Dendrimer Hybrid as a Biopolymer: Optimization, Kinetic,and Isotherm Studies. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 4, p. 1-13, 2013.

SANTAFÉ-MOROS, A. *et al.* Mixture design applied to describe the influence of ionic composition on the removal of nitrate ions using nanofiltration. *Desalination*, v. 185, p. 289-296, 1 nov. 2005.

SCHEFFÉ, H. Experiments With Mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society*. Series B (Methodological), v. 20, p. 344-360, 1958.

SEBER, G. A. F.; WILD, C. J. *Nonlinear Regression.* New York: Wiley, 2003.

SILVA, L. S.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; PIRES, M. J. R.; NASCIMENTO, R.F. Peculiar properties of LTA/FAU synthetic composite zeolite and its effect on Cu^{2+} adsorption: factorial experimental design. *Desalination and Water Treatment*, v. 107, p. 223-231, 2018.

SOUSA, F. W. *et al*. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1634-1640, 2010.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quimica Nova*, v. 29, p. 338-350, 2006.

TRAN, H. N. *et al*. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, v. 120, p. 88-116, 2017.

TSIBRANSKA, I.; HRISTOVA, E. Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 49, p. 1122-1127, 2010.

VIDAL, C. B. *et al*. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 357, p. 466-473, 2011.

VIDAL, C. B. *et al*. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of Environmental Management*, v. 112, p. 178-185, 2012.

VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R F. Biosorption of metal ions using a low cost modified adsorbent: experimental design and mathematical modeling. *Environmental Technology*, v. 37, n.17, p. 1-42, 2016.

Capítulo 9

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

Ari Clecius Alves de Lima
Breno Aragão dos Santos
Antonia Mayza de Morais França
Carla Bastos Vidal
Diego de Quadros Melo
Giselle Santiago Cabral Raulino
Janaina Sobreira Rocha
José Marcos Sasaki
Ronaldo Ferreira do Nascimento

No desenvolvimento de materiais adsorventes, a caracterização pode ocorrer basicamente em dois momentos distintos:

a) na etapa de preparação do material adsorvente;
b) após o ensaio de adsorção para verificar de que forma o adsorbato interage com o material adsorvente.

Na etapa de preparação, a caracterização tem por objetivo a confirmação de propriedades físico-químicas, ou seja, área superficial e distribuição de poro por meio de adsorção de gases; verificação de mudança nas cargas superficiais do material por potencial zeta ou potencial de carga zero; estabilidade térmica dos materiais adsorventes análises

termométricas; incorporação de determinado grupo funcional ativo como sítio de adsorção por técnicas espectroscópicas; determinação de cristalinidade; identificação de fases por técnicas de difração e verificação da topologia do material adsorvente por microscopia eletrônica.

Após a etapa de adsorção, é importante a verificação de como o adsorbato interage com o adsorvente. Diversas técnicas podem ser tomadas para esse fim, sendo as técnicas espectroscópicas as mais usadas (NASCIMENTO *et al*., 2012).

Adsorção de gases

Por meio da análise de adsorção de gases, é possível determinar a distribuição de poros, tamanho de poros e a área superficial. Os principais gases utilizados são nitrogênio, gás carbônico, hélio, argônio e oxigênio.

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (1938) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir para permitir maior adsorção, para a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são similares àquelas envolvidas na liquefação, ou seja, força de Van Der Waals, e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sob a superfície do adsorvente. A equação de BET pode ser representada pela Equação 9.1:

$$q_e = \frac{BC_eQ_{BET}}{(c_s - C_e)\left[1+(B-1)\left(\frac{C_e}{C_s}\right)\right]} \qquad (9.1)$$

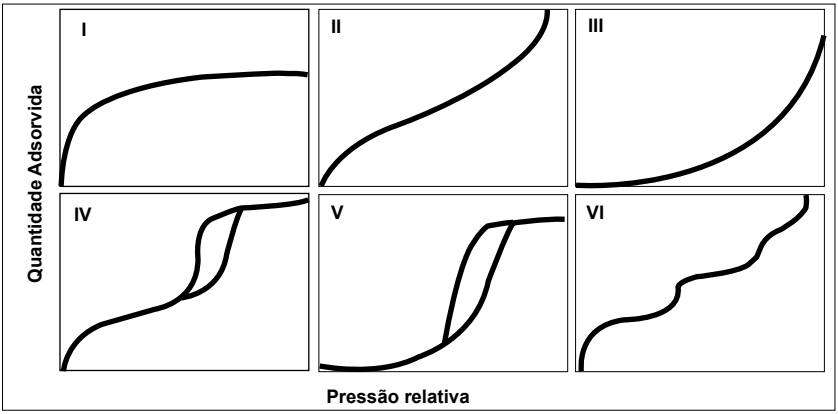
Onde Cs ($mol.L^{-1}$) é a concentração de saturação de um adsorvato; B é uma constante relacionada à energia de interação com a superfície; Q_{BET} ($mol.g^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvato na formação de monocamada.

Pelo formato da isoterma de BET, é possível obter informações como área específica e estrutura porosa do material. As isotermas são obtidas por adsorção não específica com nitrogênio. O objetivo é expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição

padrão de temperatura e pressão (0 ˚C e 760Torr), enquanto a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0, ou seja, a relação entre pressão de trabalho e a pressão de vapor de gás na temperatura utilizada.

Quanto ao tipo de isoterma obtida por adsorção de gases, a IUPAC classifica as isotermas em 6 tipos (Figura 9.1), sendo que a isoterma ideal tipo I pode ser aplicada a materiais microporosos, enquanto as isotermas tipo IV e V a materiais mesoporosos.

Figura 9.1 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC



Fonte: IUPAC, 1985.

Classificação das isotermas

a) A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade, a utilização de materiais microporosos é muito utilizada para estocagem de gases como CO_2, CH_4, NH_4 e H_2 devido à alta seletividade, funcionando o material adsorvente como verdadeira peneira molecular;

b) As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente; as isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos. O exemplo da Figura 9.2 mostra material mesoporoso onde a curva de adsorção apresenta histerese;

c) As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do

que com o sólido. Esses dois últimos não são de interesse para análise de estrutura porosa;

d) A isoterma do tipo VI é obtida por meio de adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme.

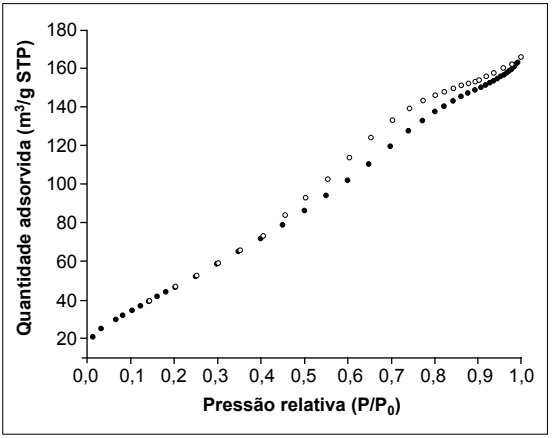
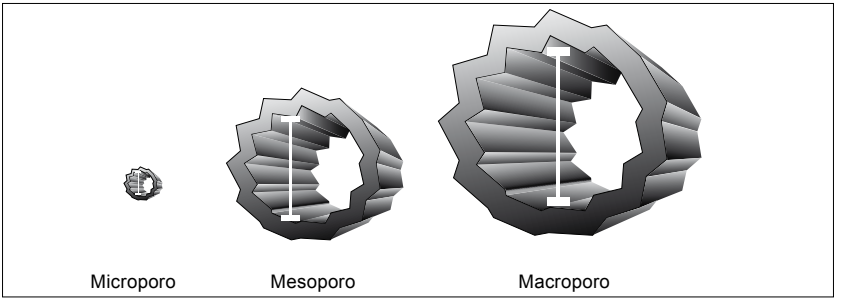


Figura 9.2 – Isoterma BET
Fonte: elaborada pelos autores.

De acordo com a IUPAC, os poros podem ser classificados como macroporos (> 500Å), mesoporos (200-500Å) e microporos (< 200Å), O completo entendimento da relação entre tamanho de poro e diâmetro cinético do analito é importante na escolha do material adsorvente. Na Figura 9.3, podemos observar em escala a ordem de grandeza de microporos, mesoporos e macroporos:

Figura 9.3 – Comparativo de tamanho de poros em escala micro, meso e macro



Fonte: elaborada pelos autores.

Materiais microporosos como "covalent organic framework" podem ter tamanho de poro de 7 a 47 angstrons e área superficial de até 4000m².g^{-1} (DING, WANG, 2012), como citado anteriormente, adequado para estocagem de gases, em meio líquido; materiais microporosos como "metal organic framework" podem ser utilizados na remoção de compostos contendo nitrogênio de combustíveis, ou em sistemas de troca iônica (DING, WANG, 2012). A maioria dos materiais utilizados na literatura para trabalhos em meio líquido são macro ou mesoporosos, onde a seletividade está mais relacionada às interações com os grupos superficiais e não com o tamanho de poros. Entre esses materiais, as biomassas são largamente utilizados em processos adsortivos devido à grande disponibilidade e baixo custo, materiais a base de sílica também são muito utilizados para adsorção em meio líquido (Tabela 9.1):

Tabela 9.1 – Comparativo entre área superficial e tamanho de poro de adsorventes

Biomassa	A (m² g^{-1})	Tp (Å)	Adsorvato	Referência
Bagaço de coco bruto	218	43	NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}	(LIMA *et al.*, 2012)
Bagaço de coco modificado com QUAT 188	221	43	NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3}	(LIMA *et al*, 2012)
SiO_2	382,7	92,6	Pb^{2+}, Cd^{2+}, SO_4^{2-}, $H_2SO_4^-$	(GOMES *et al.*, 2013)
Si-APTS	251,2	82,8	Pb^{2+}, Cd^{2+}, SO_4^{2-}, $H_2SO_4^-$	(GOMES *et al.*, 2013)
Si-APTS-EDTA	177,6	73,6	Pb^{2+}, Cd^{2+}, SO_4^{2-}, $H_2SO_4^-$	(GOMES *et al.*, 2013)
Zeólita Y	650,3	7,4	BTEX	(VIDAL *et al.*, 2012)
Organosílica mesoporosa	484,03	74,89	HPA´s	(VIDAL *et al.*, 2011)

Um material com grande área superficial não implica que toda essa área esteja disponível para adsorção, por exemplo, fatores como impedimento estérico e sítio não específico para o adsorvato podem ser limitantes para o uso do material, modificações na superfície do material podem obstruir os poros, reduzindo a área superficial (RAULINO; VIDAL; NASCIMENTO, 2018; MELO *et al*., 2016).

Determinação da área superficial pelo método BET

Um procedimento simples de análise de regressão pode ser adotado para determinação da área superficial pelo método BET:

1º passo: Construir o gráfico a partir da equação abaixo:

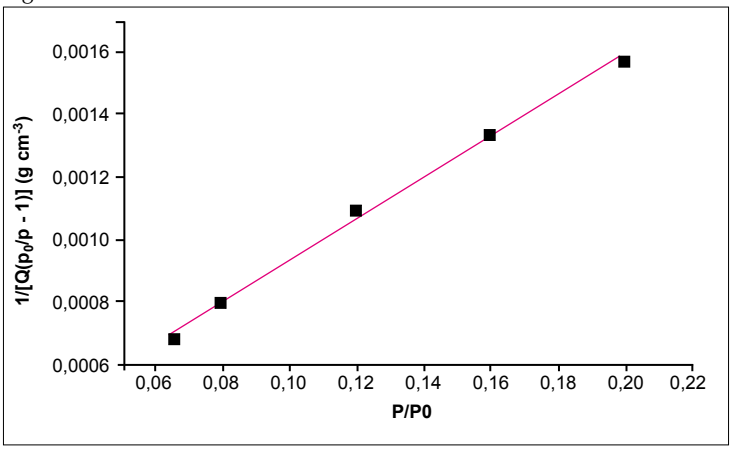
$$\frac{\frac{P}{p^o}}{Q_m\left(1-\frac{P}{p^o}\right)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C-1}{Q_m C}\left(\frac{P}{p^o}\right) \tag{9.2}$$

$$\frac{\frac{P}{p^o}}{Q_m\left(1-\frac{P}{p^o}\right)} \; X\left(\frac{P}{p^o}\right) \tag{9.3}$$

O gráfico deve ser uma linha reta com coeficiente angular

$$s = \frac{C-1}{Q_m C} \text{ e intercepto } i = \frac{1}{Q_m C}$$

Figura 9.4 – Isoterma BET linear



Fonte: elaborada pelos autores.

Encontramos a capacidade máxima de adsorção por Qm = 1/(s + i) e c = s/i + 1 (Equação 9.4). Em seu trabalho original, BET encontrou uma relação linear para a faixa de P/P° de 0,05-0,35 (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999):

$$Qm = \frac{1}{0{,}01712 + 0{,}00179} = 52{,}88 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \quad (9.4)$$

Área BET

$$A(BET) = Q_m L \sigma \quad (9.5)$$

Onde L é a constante de Avogadro, e sigma é a área média ocupada por cada molécula em uma completa monocamada. A área da secção transversal pode ser calculada pela Equação 9.6:

$$\sigma = f(M/\rho L)^{2/3} \quad (9.6)$$

Onde f é o fator de empacotamento (para um sistema hexagonal compacto, 1,091); ρ é a densidade absoluta do líquido adsorvido na temperatura operacional; M é a massa molar (para o nitrogênio 77K, aproximadamente 162nm²). Quando os dados de volume são usados, a área superficial pode ser calculada pela Equação 9.7:

$$A(BET) = Q_M \text{ x } 4{,}35 \quad (9.7)$$

A constante 4,35 é a constante de Neimark para o nitrogênio em m²/cm³ obtido por substituição da área superficial na Equação 9.6, obtendo a área superficial (Equação 9.8).

$$A(BET) = 52{,}88 \text{ x } 4{,}35 = 230{,}03 m^2 g^{-1} \quad (9.8)$$

Por meio do valor da área superficial, é possível calcular o tamanho de partícula pela Equação 9.9 (SPURR; MYERS, 1957; KLUG; ALEXANDER, 1974):

$$d_{BET} = \frac{6000}{\rho \text{ x } A(BET)} \quad (9.9)$$

Onde ρ é a densidade teórica.

Determinação da carga superficial (PCZ e potencial zeta)

O potencial de carga zero é o potencial no qual a carga superficial do adsorvente é nula (FIOL; VILAESCUSA, 2009). Para valores de pH abaixo do potencial de carga zero, o material terá um comportamento de cargas superficiais carregadas positivamente, e, para valores de pH acima do potencial de carga zero, o material terá cargas superficiais negativas. Existem vários métodos para a determinação do potencial de carga zero (VAKROS; KORDULIS; LYCOURGHIOTIS, 2002; BOURIKAS; KORDULIS; LYCOURGHIOTIS, 2005; FIOL; VILAESCUSA, 2009), entre eles, titulação potenciométrica das massas, titulação das massas, e a técnica de imersão (FIOL; VILAESCUSA, 2009; TABAK *et al.,* 2010).

O método da titulação potenciométrica das massas está representado na Figura 9.5. Para esse exemplo, o potencial de carga zero é 3,5; o gráfico indica que, acima de 3,5, a carga superficial do material é negativa; para adsorção de ânions, o pH ideal é abaixo desse valor onde a carga superficial do material é positiva.

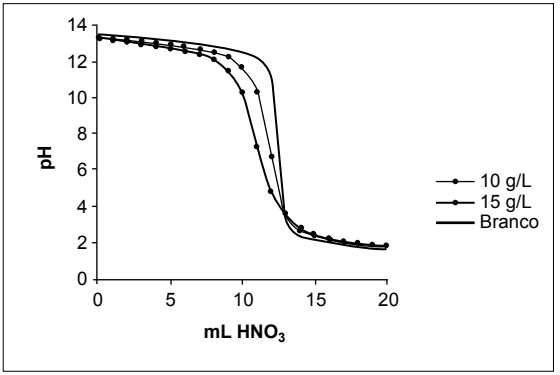
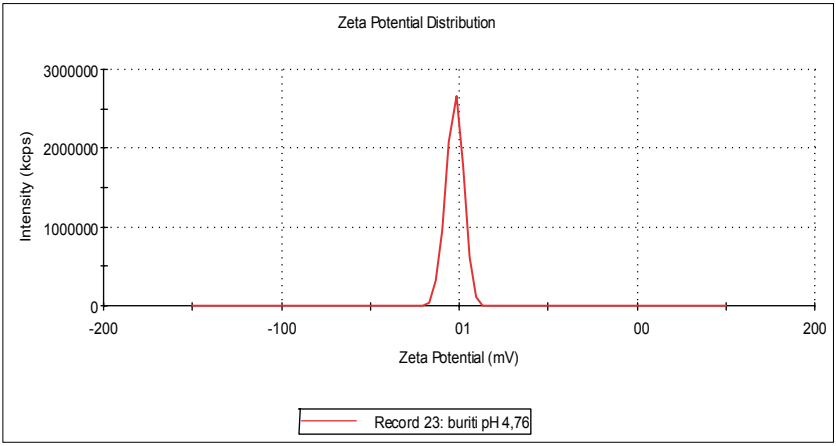


Figura 9.5 – Gráfico potencial de carga zero, método titulométrico.
Fonte: elaborada pelos autores.

O potencial zeta é uma propriedade física que exibe uma partícula em suspensão. É muito importante em trabalhos de adsorção, pois, a partir dele, é possível determinar a carga superficial do adsorvente. Gomes *et al.*, 2013 [4], trabalhando com sílica modificada com EDTA, obtiveram potencial zeta em pH 5,0. Com esses dados, foi possível adsorver ânions em pH 3,0, SO_4^{2-}, $H2SO_4^{-}$, e cátions em pH 5,5, Pb^{2+}, Cd^{2+}.

Lima *et al*, (2012), utilizando biomassa para remoção de nitrato, sulfato e fosfato, obtiveram potencial zeta em pH 4,76, obtendo assim pH ótimo para adsorção acima deste valor, onde a carga superficial do material está positiva, gerando interação eletrostática com os ânions (Figura 9.6).

Figura 9.6 – Potencial de carga zero do bagaço de coco verde, pH 4,76



Análises térmicas

É um conjunto de técnicas que tem por objetivo verificar o perfil de degradação do material, podendo ser acompanhados o tempo e a temperatura. Importantes parâmetros termodinâmicos também podem ser obtidos a partir dessa análise, como transição de fases e até acompanhamento de reações químicas. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais. Outra aplicação muito importante das técnicas termogravimétricas é o monitoramento de sínteses que envolvem calci-

nação, muitas vezes necessárias na formação da estrutura do material, ou eliminação de intermediários de síntese, na síntese de carvão ativado, a ativação por meio físico através de calcinação (KUNBIN et al., 2010); na síntese de zeólitas, a remoção do surfactante de síntese é necessária para desobstruir os poros. Além disso, a análise termogravimétrica também tem por objetivo obter informações sobre a estabilidade da estrutura do material para determinada aplicação. Por exemplo, adsorventes para uso em meio líquido, onde não são usadas grandes temperaturas, não requerem grande resistência, mas adsorventes que serão usados para separação de gases ou catálise devem ser termicamente estáveis. Moura *et al*. (2011), em síntese de sílica mesoporosa, acompanharam as curvas de TG e DTG, em que, nas temperaturas de 35-100°C, foi removido solvente de síntese; de 180-300°C, foi removido o surfactante; de 300-400°C, remoção de surfactante não removido; de 500-670°C, remoção de grupos orgânicos; e de 670-880°C, condensação de grupos silanóis vicinais, levando à formação de óxidos de silicone ou sílica. Lima *et al*. (2012), trabalhando com material lignocelulósico modificado com sal quaternário de amônio em atmosfera oxidante, obtiveram curvas TGA e DSC (Figura 9.7) para que até 100°C ocorresse perda de massa devido à evaporação de água contida no material; um segundo evento ocorre de 200 a 300°C com perda de material lignocelulósico e surfactante estabilizado a 400°C. O primeiro evento é um processo endotérmico, evaporação, enquanto o segundo é exotérmico com liberação de energia.

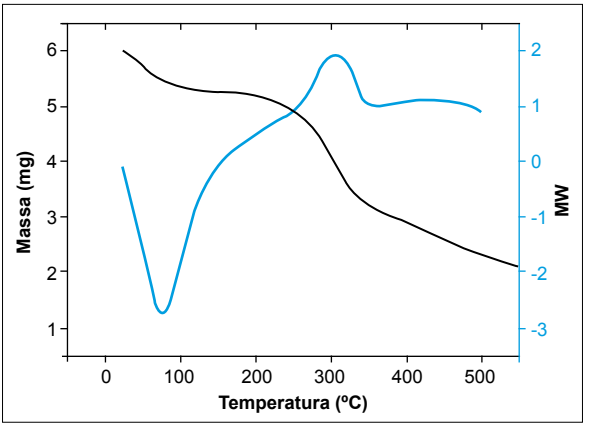
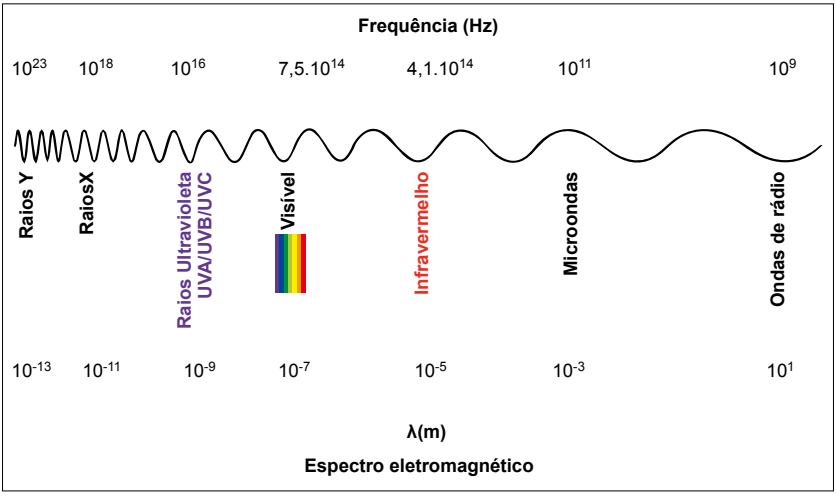


Figura 9.7 – TGA/ DSC de material lignocelulósico
Fonte: elaborada pelos autores.

Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A importância dos grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes consiste em ajudar a desvendar os mecanismos de adsorção. Por meio da análise de infravermelho, é possível identificar compostos que contenham ligações covalentes sejam eles orgânicos ou inorgânicos (PAVIA *et al.*, 2010). A radiação infravermelha se refere àquela do espectro eletromagnético situado entre a região do visível e a região de micro-ondas (Figura 9.8).

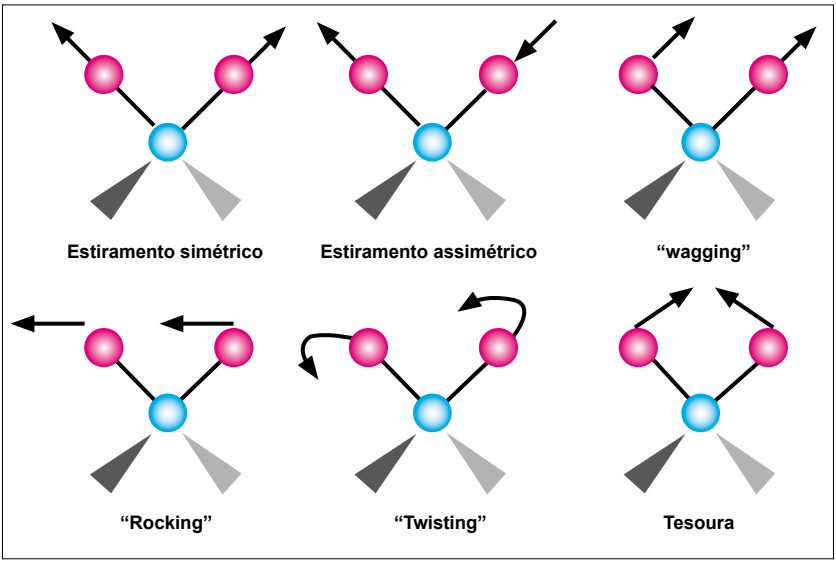
Figura 9.8 – Espectroeletromagnético



Fonte: elaborada pelos autores.

A região do infravermelho mais utilizada na caracterização de adsorvente, é o infravermelho médio, situado no intervalo de número de onda de 4000 – 400 cm^{-1} (2,5µm a 25µm em termo de comprimento de onda). Nessa faixa, ocorrem mudança nas energias vibracionais e rotacionais das moléculas gerando um espectro (SILVERSTEIN; BASSIER; MORRILL, 1979) (Figura 9.9).

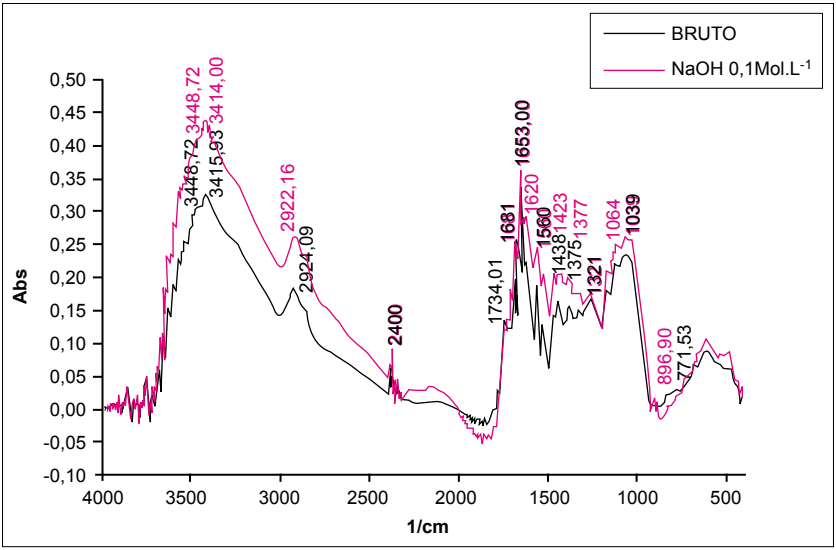
Figura 9.9 – Modos vibracionais por excitação da molécula com IV



Fonte: elaborada pelos autores.

A partir da análise de infravermelho, é possível identificar grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção. SOUSA *et al. (*2010) e SOUSA *et al. (*2011), trabalhando com o pó da casca de coco verde tratado e não tratado (Figura 9.10), determinaram os principais grupamentos orgânicos presentes no material (Tabela 9.2), O espectro de infravermelho do material tratado e não tratado mostrou a presença de picos fracos e fortes na região de 3448-607cm^{-1}, indicando a presença, entre outros, de carbonilas, carboxilas, fenóis, ésteres e polissacarídeos. As bandas de 3448 e 3415cm^{-1} são características de estiramento axial de O-H de álcool ou fenol; as bandas em 2922 e 2924cm^{-1}, de grupos –CH; a banda de 1734cm^{-1} é característica de grupos aldeídos e cetonas; as bandas de 1681 e 1653cm-1 são bandas de carbonilas, ácidos carboxílicos e ésteres; as bandas em 1560 e 1520cm^{-1} de aminas e amidas; as bandas em 1423 e 1377cm^{-1}, de deformação axial de –CN de grupos aminos e amidas; as bandas em 1064 e 1039cm^{-1}, de grupos C-N e C-O e a banda em 897cm^{-1}, de estruturas de polissacarídeos.

Figura 9.10 – Espectro de infravermelho do pó da casca de coco verde bruto e modificado com NaOH



Fonte: Sousa, *et al*. (2011).

Tabela 9.2 – Principais bandas do espectro de infravermelho observadas no pó da casca de coco verde tratado com NaOH e não tratado

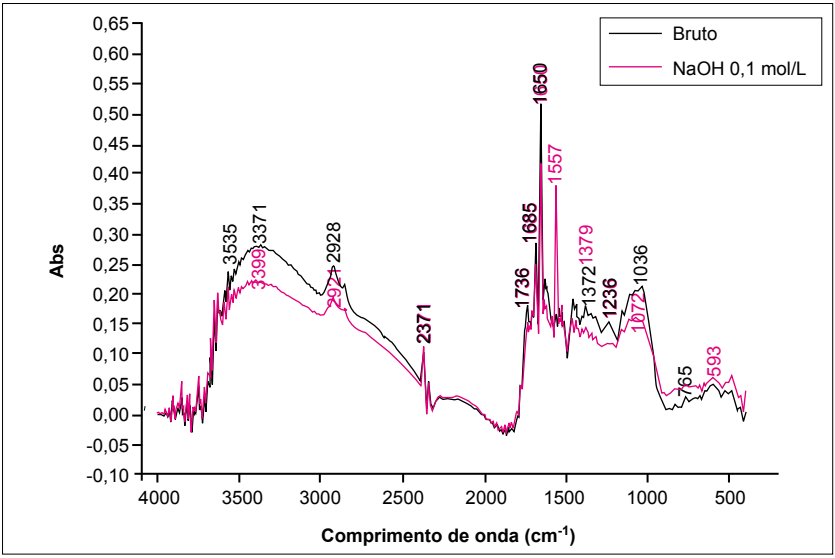
Número de onda cm^{-1}	Grupos funcionais
3448 e3415	Estiramento axial de OH de álcool ou fenol
2922 e 2924	Grupos –CH
1734	Grupos aldeídos e cetonas
1681 e 1653	Carbonilas, ácidos carboxílicos e ésteres
1560 e 1520	Aminas e amidas
1423 e 1377	Deformação axial de -CN de grupos aminos e amidas
1064 e 1039	Grupos C-N e C-O
897	Polissacarídeos

Fonte: Sousa, *et al*. (2011).

Os grupos funcionais observados no material tratado e não tratado são os principais responsáveis pela adsorção dos íons metálicos em solução. O estudo do efeito do tratamento químico dado ao pó das cascas de coco verde mostrou que o tratamento básico dado ao material foi, em geral, melhor do que os outros tratamentos. Resultados semelhantes foram obtidos por Moreira; Sousa; Oliveira (2009) com o obje-

tivo de identificar os grupos funcionais constituintes no bagaço do pedúnculo de caju antes e após o tratamento com NaOH 0,1mol.L^{-1}. O biossorvente é um polímero natural constituído principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. Dado à mistura de compostos, os espectros de absorção no infravermelho são bastante complexos (Figura 9.11).

Figura 9.11 – Espectros no infravermelho do bagaço do pedúnculo de caju tratado e não tratado



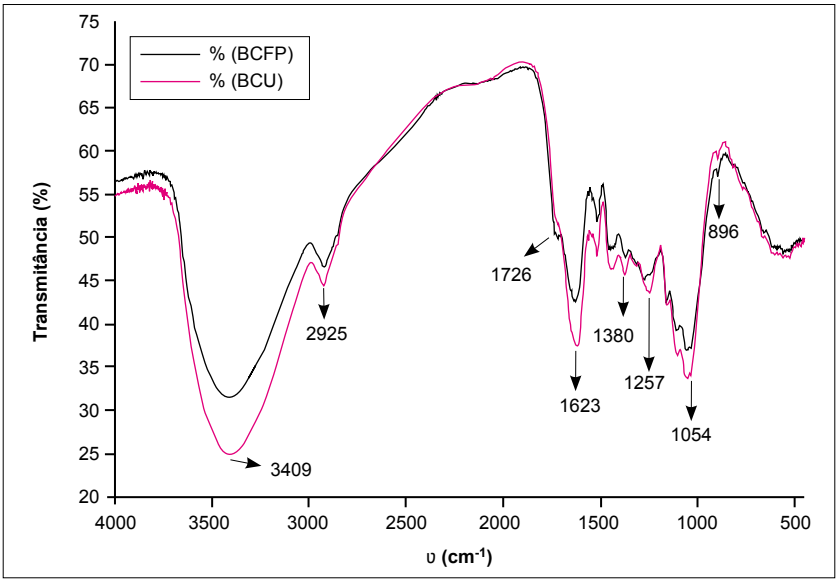
Fonte: Moreira, Sousa, Oliveira (2009).

Sousa Neto *et al*. (2012) obtiveram espectros de FT-IR do bagaço de coco (BC) e do bagaço de coco modificado (BCFP). A Figura 9.12 mostra diversos picos de absorção que indicam a presença de diferentes tipos de grupos funcionais nos adsorbentes. Os picos 3409, 2925, 1623, 1380, 1054 e 896 cm^{-1} estão associados com a celulose.

O tratamento alcalino do material lignocelulósico é um processo irreversível e leva a uma mudança na estrutura supramolecular e em sua morfologia, facilitando sua "solubilização". Duas diferentes estruturas da cadeia de celulose (tipo I e tipo II) podem ser formadas (KROONBATENBURG; KROON, 1997). O tratamento alcalino também re-

move componentes como lignina e hemicelulose. A solução aquosa NH_4OH / Tiouréia celulose confere à celulose maior solubilidade (JIN; ZHA; GU, 2007). Isso se deve ao fato de manter a formação de ligações intramoleculares. Assim, é sabido que a conversão da celulose do tipo I para tipo II é mais eficiente na presença da solução iônica de NaOH / Tioureia. Assim, o aumento da capacidade de adsorção em bagaço de coco submetido a tratamento alcalino (LI – Liquido Iônico) pode ser atribuído à formação de celulose do tipo II, que tem grupos hidroxilas mais disponíveis para reagir com o metal.

Figura 9.12 – Infravermelho dos adsorbentes: bagaço de coco (BC) e bagaço de coco modificado BCFP



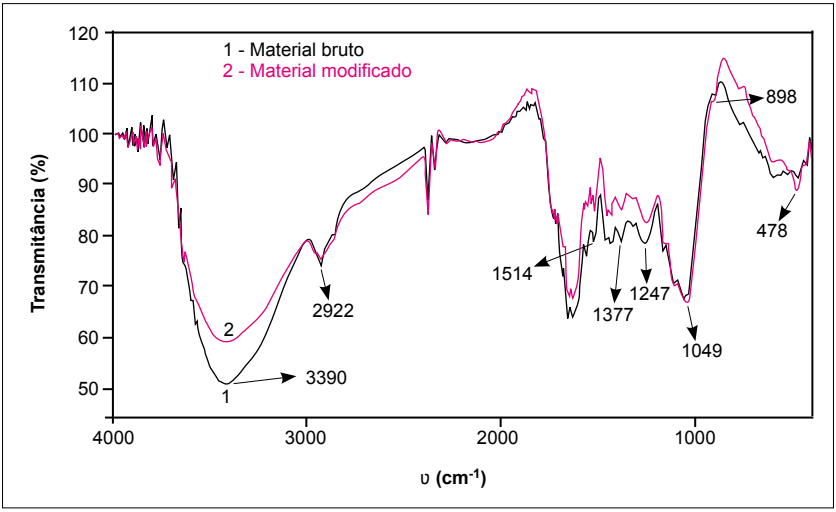
Fonte: Sousa Neto *et al*. (2012).

Os espectros na região do infravermelho do adsorbente tratado e não tratado com a solução alcalina são mostrados na Figura 9.13. Os valores de transmitância em 3390, 2922, 1514, 1435, 1377, 1247, 1049 e 898cm^{-1} vistos no bagaço não modificado estão em concordância com os resultados da literatura para materiais lignocelulósicos (SUN *et al*.,

2002). A banda forte em 3427cm^{-1} é atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (álcool/fenol). A absorção em 2934cm^{-1} decorre da C-H de alongamento. As absorbâncias pequenas em 1607, 1511, 1427 e 1323cm^{-1} correspondem às vibrações do esqueleto aromático e o alongamento da ligação C-O no anel presente na lignina (SUN *et al*., 2003).

As bandas em 1377 e 1247cm^{-1} são atribuídas à absorção por C-H e C-O devido ao alongamento do grupo acetil no hemiceluloses, respectivamente. A banda forte em 1049cm^{-1} é atribuída ao alongamento C-O em celulose, hemicelulose e lignina ou alongamento C-O-C em celulose e hemicelulose. O pequeno ombro em 898cm^{-1} é originado a partir das ligações β-glicosídicas entre as unidades de açúcar na hemicelulose e celulose.

Figura 9.13 – FT-IR espectro de bagaço de coco bruto (1) e bagaço de coco tratado com solução iônica (2). Amostras preparadas em pastilhas de KBr a 1% (m/m)



Fonte: Lima *et al*. (2013).

Análise de difração de raios-x

Os materiais adsorventes podem ser amorfos ou estar na forma cristalina. O termo cristalino se aplica a materiais que apresentam repe-

tição regular no espaço tridimensional constituído de moléculas ou grupo de moléculas com ordenamento na sua estrutura.

A técnica de difração de raios-x é uma técnica de caracterização de materiais que se utiliza de fenômenos de difração em materiais cristalinos, fornece a estrutura de um material suficientemente cristalino, análise qualitativa e quantitativa e tamanho de partícula. Os raios-x interagem com os elétrons dos elementos químicos que constituem a amostra. Em determinados cristais e condições experimentais, é possível a localização de átomos leves. A técnica de difração de nêutrons envolve a interação do nêutron com o núcleo dos átomos e é aplicado em situações onde a difração de raios-x não fornece bons resultados. A difração de elétrons é uma técnica apropriada para investigar superfícies, chamada LEED-difração de elétrons de baixa energia (ATKINS, 1999).

O princípio da difração de raios-x ocorre devido ao fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética coerente, provocada pela interação entre o feixe de raios-x incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. A partir dessa análise, é possível identificar as fases e realizar uma análise semiquantitativa da fase. Na Figura 9.14, é mostrado um difratograma de raios-x de uma argila antes e após uma modificação com dióxido de estanho:

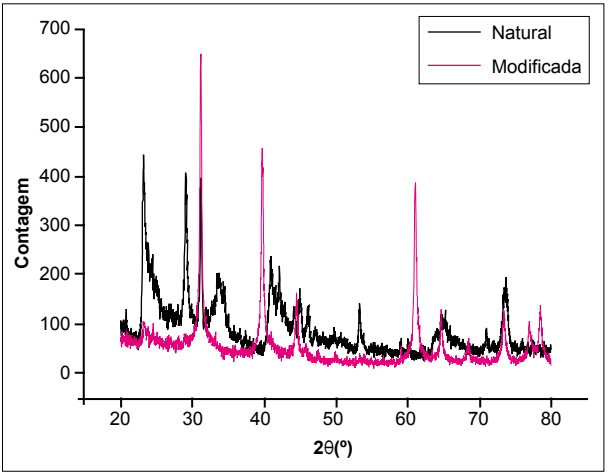


Figura 9.14 – Argila montmorillonita natural e argila modificada com óxido de estanho

Fonte: elaborada pelos autores.

A identificação das fases cristalinas pode ser realizada por programas específicos, por exemplo, X´Pert High Score Plus(TM), utilizando biblioteca específica ICDD-PDF2.

O tamanho médio das partículas pode ser calculado pela equação de Scherrer (WILLIAMSON; HALL, 1953):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta Cos(\theta)} \tag{9.9}$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-x; θ o ângulo de Bragg; e β a largura a meia altura; o valor de K depende da forma do cristalito, da simetria e do tipo de reflexão (R.W. James, *The optical principles of the diffraction of X-rays*, London, G. Bell and Sons Ltd., 1962).

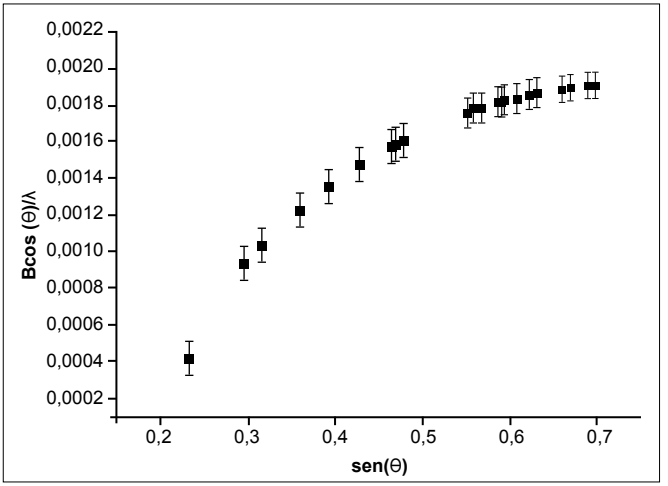
O gráfico de Williamson-Hall (1953), para a fase do dióxido de titânio, mostrado na Figura 9.15, foi obtida pelos valores calculados de $\beta cos(\theta)/\lambda$ versus $sen(\theta)$. O tamanho de partícula (D) é obtido pelo coeficiente linear e a microdeformação (ε) pelo coeficiente angular quando a amostra apresenta homegeneidade, ou seja, quando os valores obedecem a equação da reta (Equação 9.10) (WILLIAMSON; HALL, 1953; RIBEIRO; SASAKI; VASCONCELOS, 2012):

$$\frac{\beta Cos(\theta)}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} sen(\theta) \tag{9.10}$$

Para o gráfico de Williamson-Hall, um comportamento linear indica material homogêneo; e coeficiente angular positivo uma expansão da rede, enquanto o negativo indica contração. Uma explicação mais detalhada sobre o uso do gráfico pode se encontrada nas referências (WILLIAMSON; HALL, 1953; RIBEIRO; SASAKI; VASCONCELOS, 2012).

Le *et al*. (2012), trabalhando com dióxido de titânio e carvão ativado de bagaço de coco na degradação de azul de metileno, obtiveram tamanho de partícula para a amostra P25 igual 22,4nm, valor próximo ao encontrado pelo método da área superficial específica 20,74nm.

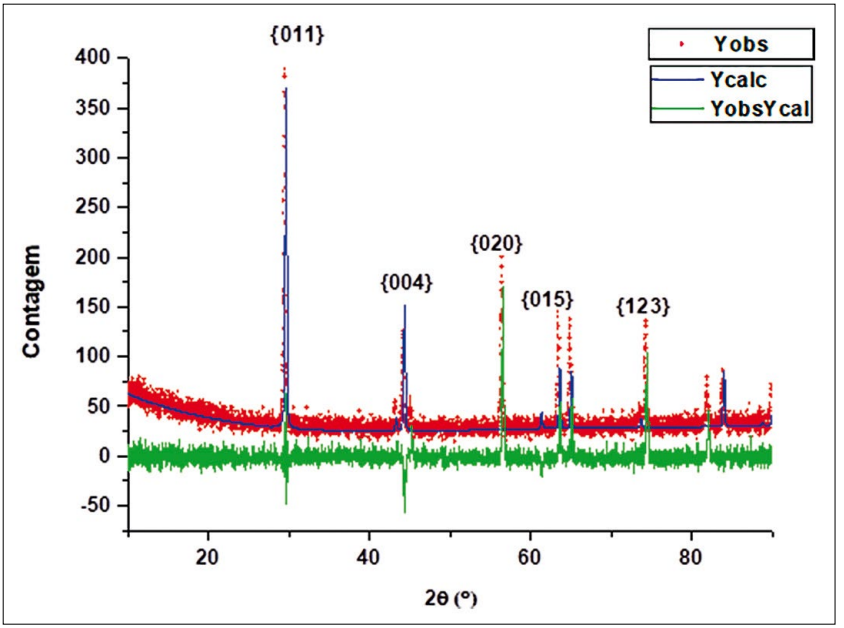
Figura 9.15 – Gráfico de Williamson-Hall para o dióxido de titânio



Fonte: elaborada pelos autores.

O gráfico de Williamson-Hall (Figura 9.15) obtido para a fase de dióxido de titânio é típico de uma distribuição não homogênea de tamanho de partículas e microdeformação. As larguras a meia altura (β) dos picos de difração, para as famílias de planos cristalográficos {hkl}, foram obtidas após refinamento da estrutura do dióxido de titânio (difratograma mostrado na Figura 9.16) com o uso do programa DBWS e da interface gráfica DBWStools (BLEICHER; SASAKI; SANTOS, 2000). Os valores calculados pelo refinamento, como parâmetros de rede, densidade e volume de célula unitária, são mostrados na Tabela 9.3 com os valores encontrados na literatura. Também são listados o sistema cristalino, grupo espacial da fase de dióxido de titânio e os parâmetros de convergência do refinamento (R-P, R-WP, R-Expected e S); na Figura 8.16, temos o gráfico dos valores observados e calculados para o refinamento.

Figura 9.16 – Difratogramas de raio-x calculado (azul), observado (pontilhado) e da diferença do observado e calculado (verde) de uma amostra de dióxido de titânio



Fonte: elaborada pelos autores.

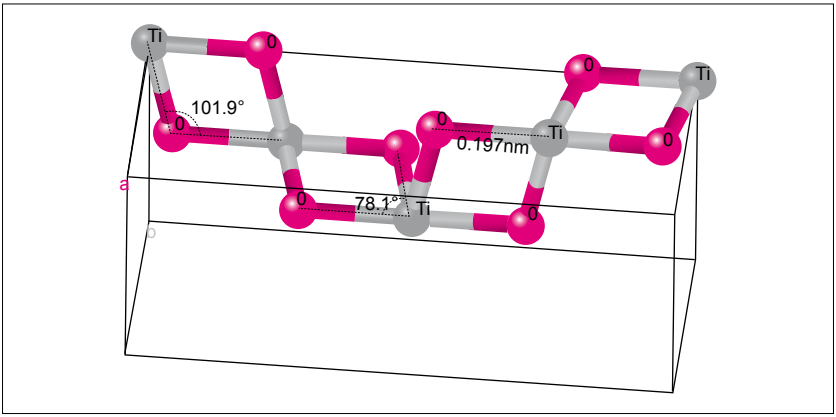
Tabela 9.3 – Dados de refinamento de dióxido de titânio

Parâmetros	unidade	Microficha (ICSD 24276)	calculado
A	Å	3,776(2)	3,7754(3)
B	Å	3,776(2)	3,7754(3)
c	Å	9,486(6)	9,5035(3)
α	–	90	90
β	–	90	90
γ	–	90	90
Densidade	$g.cm^{-3}$	3,92	3,925
volume da célula	$10^6\ pm^3$	135,25	135,25(2)
Sistema	–	Tetragonal	–
Grupo espacial	–	I41/amd	–
R-P		14,23%	
R-WP		20,27%	
R-Expected		16,63%	
S		1,22	

Fonte: elaborada pelos autores.

A representação tridimensional da célula unitária, ângulos de ligação e tamanho de ligação entre os átomos do dióxido de titânio (extraída da base de dados ICSD^{TM}) pode ser obtida com o uso do *software* (Jmol: an open-source Java viewer for chemicalstructures in 3D. http://www.jmol.org/), ver Figura 9.17.

Figura 9.17 – Representação da célula unitária do dióxido de titânio (Ti em cinza e oxigênio em vermelho) mostrando os comprimentos de ligação e ângulos de ligação



Fonte: elaborada pelos autores.

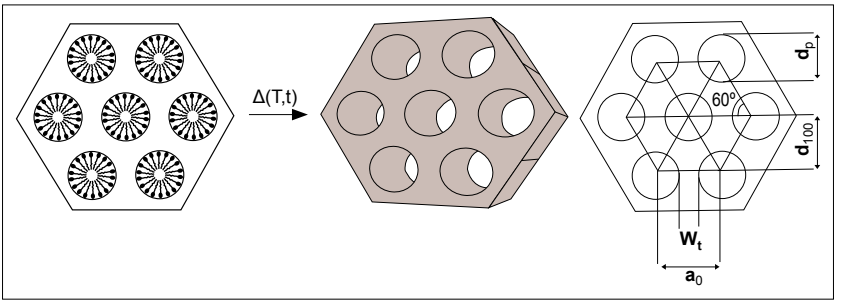
Além da microestrutura de um cristal, a técnica de difração de raios-x permite o cálculo da espessura da parede do poro (VIDAL *et al.*, 2011; MOURA, et al., 2011; CORIOLANO et al., 2013; CASTRO *et al.*, 2007). Para tanto, devemos determinar o parâmetro de rede a_0, usando as Equações 9.11 e 9.12. Então com uma estimativa do diâmetro de poro, é determinada a espessura da parede do poro pela Equação 9.13. A Equação 9.12 é válida para materiais com estrutura hexagonal (Figura 9.18):

$$d_{100} = \frac{\lambda}{sen(\theta)} \tag{9.11}$$

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \tag{9.12}$$

$$a_0 = W_t + d_p \Rightarrow W_t = a_0 - d_p \quad (9.13)$$

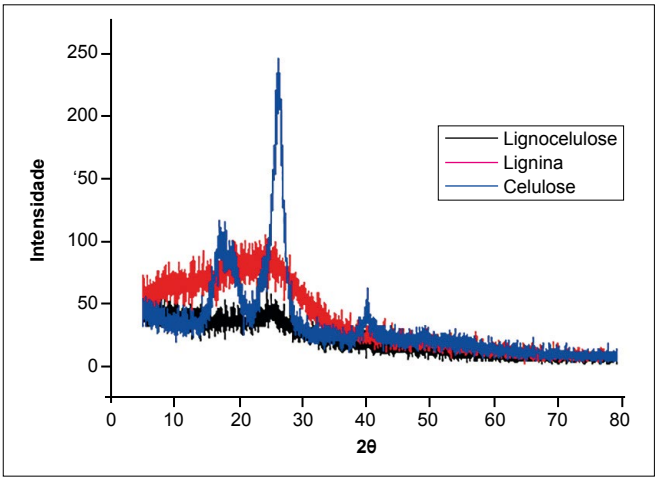
Figura 9.18 – Cálculo da espessura da parede do poro



Fonte: Adaptado de CASTRO *et al*. (2007)

Para materiais de baixa ordem cristalina, é possível identificar a fase, mas o difratograma apresenta picos largos. Por exemplo, a Figura 9.19 apresenta o difratograma de raios-x de um material lignocelulósico, lignina e celulose microcristalina, a fase cristalina da celulose é determinada pela presença do pico característico mais intenso que se encontra em 2θ = 26°, identificado pela biblioteca ICDD 00-0050-2241.

Figura 9.19 – Difratograma de raios-x de material lignocelulósico



Fonte: elaborada pelos autores.

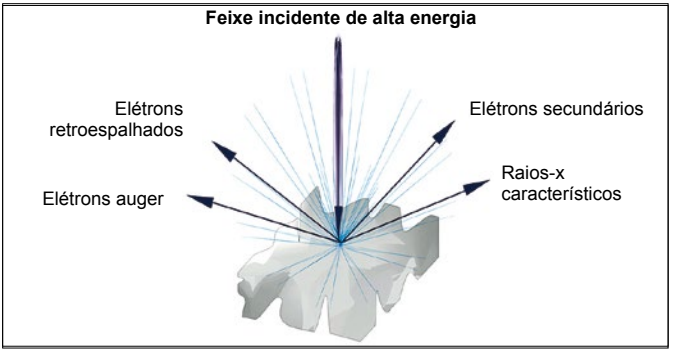
Alguns autores determinam o grau de cristalinidade do material pela Equação 9.14, onde ϕ é a fração em volume, ρ_c e ρ são a concentração em massa da amostra e da fase cristalina respectivamente; entretanto, de acordo com a IUPAC (MEILLE *et al.*, 2011), essa forma só deve ser usada quando as fases possuem a mesma constituição química e não são consideradas interfases, portanto não é adequada para materiais lignocelulósicos. Outras técnicas, como calorimetria e espectroscopia de infravermelho, também podem ser utilizadas na determinação do grau de cristalinidade do material.

$$W_c = \varphi_c \frac{\rho_c}{\rho} \tag{9.14}$$

Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que utiliza um feixe de elétrons no lugar dos fótons utilizados em um microscópio óptico convencional. Os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos. Pode fornecer informações como a composição, topografia, textura, características da superfície de uma amostra sólida, formando uma imagem tridimensional. Para formação da imagem, é necessária a interação do feixe de elétrons com a amostra (Figura 9.20):

Figura 9.20 – Interação do feixe de elétrons com a amostra

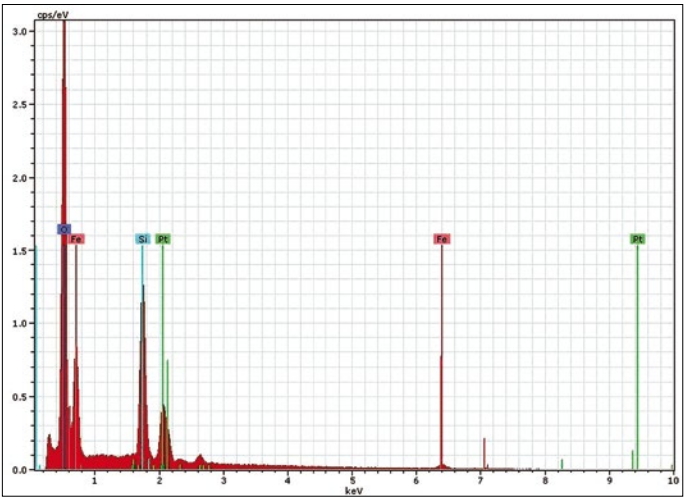


Fonte: elaborada pelos autores.

Portanto, é necessário que a amostra seja condutora. Para amostras não condutoras, é possível torná-las condutoras por meio de vários processos de deposição de material condutor. As camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons do que o material da amostra, facilitando a construção da imagem. Geralmente, o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt) ou grafite. O revestimento com grafite é usado para recobrir regiões da superfície em que os átomos de ouro não têm cobertura efetiva, uma vez que são átomos maiores; ou, ainda, quando não é desejada a incorporação de átomos na superfície, como para análise por raios-x para determinação de ouro ou elemento próximo a ele na tabela periódica.

Acoplada ao MEV, pode ser realizada uma análise elementar pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada ao elétron. Como os elétrons de determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes na área selecionada (Figura 9.21). Os picos referentes à platina são oriundos do recobrimento.

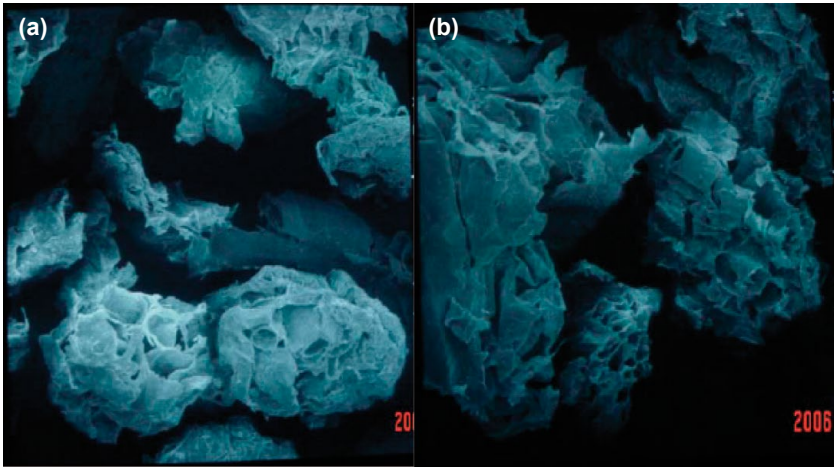
Figura 9.21 – Espectro de EDS



Fonte: elaborada pelos autores.

Por meio da topografia do material, é possível verificar a homogeneidade do material e a formação de poros. A Figura 9.22 mostra pó da casca de coco verde bruto e tratado com NaOH (SOUSA *et al.*, 2011). Esse material é extremamente poroso e apresenta superfície bastante irregular com furos tubulares distribuídos ao longo de toda a superfície do adsorvente.

Figura 9.22 – (a) Superfície do material bruto de 60-99 mesh, (b) Superfície do material tratado com NaOH 0,1 mol L^{-1} de 60-99mesh

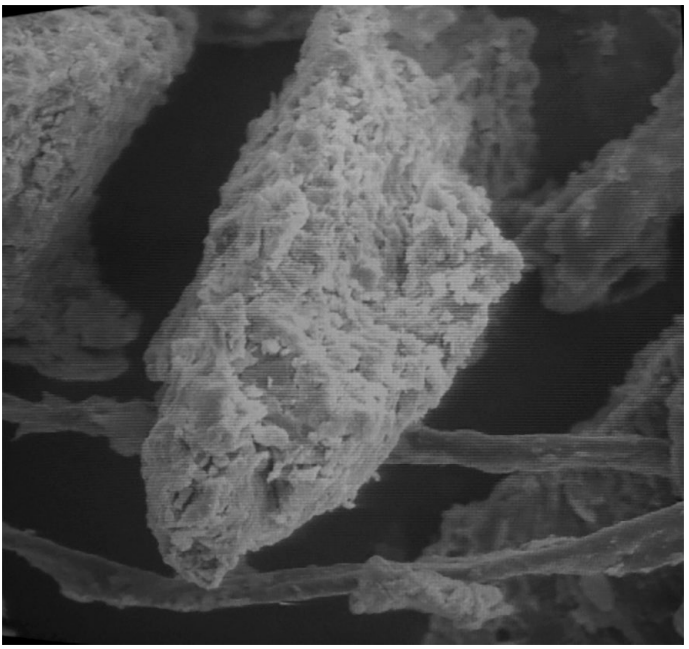


Fonte: adaptado de Sousa *et al.,* (2010).

A Figura 9.23 apresenta microscopia de pedúnculo de caju tratado com NaOH 0,1 mol.L^{-1}/3 h (MOREIRA; SOUSA; OLIVEIRA, 2009). Em geral, observou-se que o material apresentou diferente morfologia ao longo de sua superfície, mostrando-se poroso com tamanhos variados de poro, caracterizando superfície heterogênea.

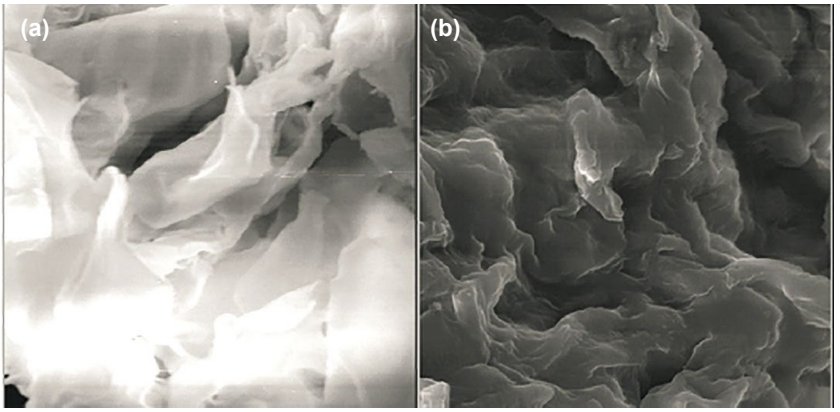
Lima *et al*. (2012), realizando tratamento de bagaço de coco verde com cloreto de sódio/carbonato de sódio 1% e hidróxido de sódio 50%, observaram que, no material tratado, as fibras estão na forma de agregados, indicando que o tratamento químico, provavelmente devido ao hidróxido de sódio, degradou a lignina liberando as fibrilas (Figura 9.24).

Figura 9.23 – Micrografia do BPC tratado com NaOH 0,1 mol.L^{-1}/3 h com tamanho de partícula de 20 – 59 mesh (500X)



Fonte: Moreira; Sousa; Oliveira, (2009).

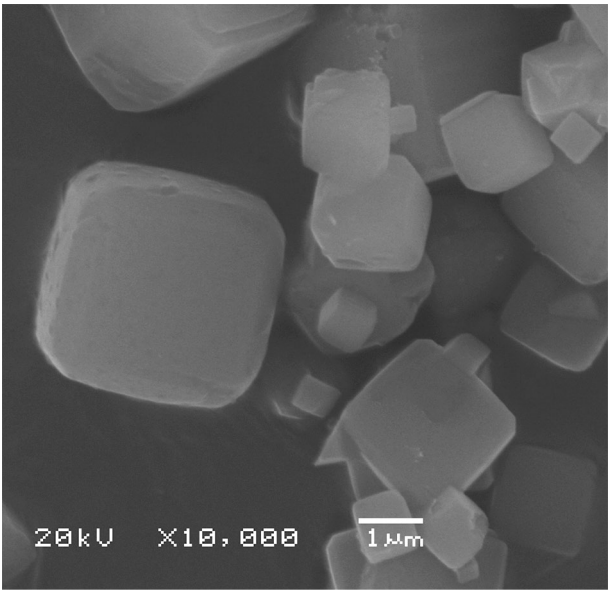
Figura 9.24 – Bagaço de coco bruto (a), bagaço de coco modificado (b).



Fonte: Lima *et al*., (2012).

Pela microscopia, é possível observar se, durante a síntese de zeólitas, a conversão foi parcial com presença de material amorfo. Na Figura 9.25, a micrografia de uma zeólita A mostra um material cristalino.

Figura 9.25 – Micrografia de uma zeólita A com um defeito cristalino



Fonte: elaborada pelos autores.

Análise por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que abrange diversos tipos de materiais (ZHANG *et al.*, 2016), sendo fundamental para materiais bidimensionais e estimulando a exploração especialmente daqueles que formam camadas. Seu extenso potencial de caracterização é capaz de distinguir o número de camadas, assim como o acoplamento e empilhamento estrutural das camadas formadoras de distintos materiais (CUNHA *et al.*, 2018).

Nos dias atuais, com o aprimoramento dos equipamentos de espectroscopia Raman, consegue-se remediar as imprecisões e limitações instrumentais que eram inerentes aos aparelhos primitivos, permitindo o estudo detalhado dos espectros de diferentes materiais sob condições experimentais (BUMBRAH; SHARMA, 2016).

A espectroscopia Raman é um método versátil para análise de ampla gama de amostras, superando a maioria das restrições impostas por outras técnicas espectroscópicas, sendo usada para fins qualitativos e quantitativos. A análise qualitativa mede a frequência das radiações dispersas realizada para estabelecer a identidade da amostra, enquanto a análise quantitativa mede a intensidade das radiações dispersas, estimando a concentração do analito presente na amostra (SIKIRZHYTSKI; SIKIRZHYTSKAYA; LEDNEV, 2011; ZHANG *et al.*, 2019).

A espectroscopia Raman fundamenta-se no espalhamento inelástico da radiação incidente por meio de sua interação com moléculas vibrantes. Nessa espectroscopia, a amostra é iluminada por um feixe de laser monocromático que interage com as moléculas da amostra, provocando a dispersão da luz com uma frequência diferente da luz incidente (dispersão inelástica) (LOMBARDI; BIRKE, 2008). Nas Figuras 9.26 (a) e (b), podem-se observar os principais aparatos da microscopia Raman assim como o espalhamento inelástico que ocorre nas moléculas analisadas.

Quando parte dessa radiação espalhada tem uma frequência igual à frequência da radiação incidente, ocorre a chamada dispersão Rayleigh.

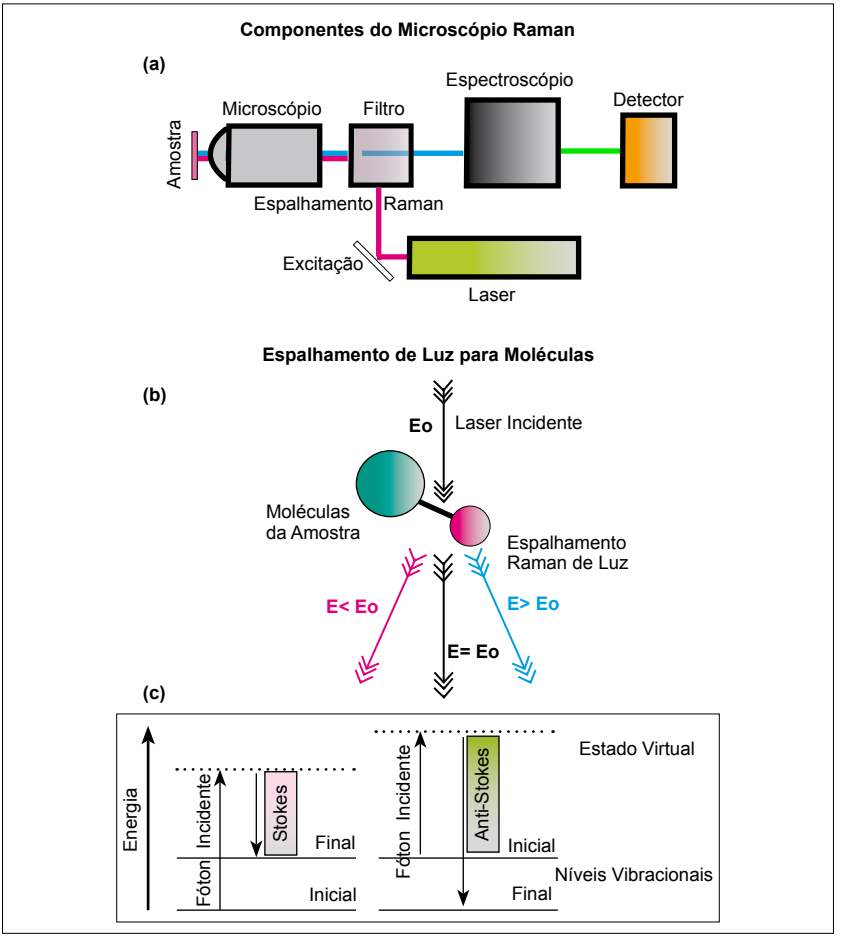
Entretanto apenas uma pequena porção da radiação espalhada tem frequência diferente da radiação incidente, e esta é a constituinte do espalhamento Raman.

Quando a frequência de radiação incidente é maior do que a frequência de radiação espalhada, as linhas de Stokes aparecem no espectro Raman (Figura 9.26 (c)). Mas, quando a frequência de radiação incidente é menor do que a frequência de radiação espalhada, linhas anti-Stokes aparecem no espectro Raman.

Os deslocamentos vistos nas análises das bandas Raman de alguns compostos envolvem as transições de níveis vibracionais de baixa para alta energia, e, portanto, as bandas de Stokes são mais intensas do

que as bandas anti-Stokes, sendo medidas em espectroscopia Raman convencional. As bandas anti-Stokes, por sua vez, são medidas com amostras fluorescentes, sendo as extensões dos desvios observados nos espectros Raman não dependentes do comprimento de onda da radiação incidente (ALTUN *et al.*, 2017).

Figura 9.26 – Representações do funcionamento da Espectroscopia Raman. (a) Componentes correspondentes ao microscópio Raman; (b) Demonstração da interação da energia do laser incidente sob as moléculas que compõem as amostras e (c) Diagrama de energias para os espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes.



Fonte: elaborada pelos autores.

Algumas técnicas espectroscópicas são usadas como método de triagem geral de vários compostos, enquanto outras fornecem a identidade e a natureza específica do material. Na espectroscopia Raman, investiga-se a estrutura química do material, sendo possível obter informações a respeito das fases e polimorfismos dos compostos, contaminações, impurezas, estresses e tensões intrínsecas das ligações das amostras assim como previsões dos modelos de interações entre vários compostos.

Mesmo sendo uma técnica poderosa e de grande importância, a espectroscopia Raman, em muitos casos, pode ser interligada a outras técnicas para se obter um estudo abrangente acerca do sistema. Tanto a espectroscopia de infravermelho quanto a análise por difração de raios X são técnicas complementares à espectroscopia Raman e, em muitos casos, são discutidas conjuntamente para a interpretação completa do mecanismo de interações entre os compostos.

Estudo de adsorção por espectroscopia Raman

Como já relatado anteriormente, as propriedades texturais dos materiais, como área de superfície, volume de poros e diâmetro médio dos poros das nanoestruturas, são fatores importantes para a determinação da capacidade de adsorção (MACHADO *et al.*, 2015). Compostos de dimensões nanométricas são estruturas extremamente reativas, podendo possuir sítios ativos de superfície de adsorção ou ligações pendentes na sua camada externa, desempenhando papel importante no processo de adsorção (LY *et al.*, 2019).

Os nanocompostos alótropos do carbono são sistemas promissores para várias aplicações, em particular para a adsorção de moléculas, devido a sua dimensionalidade intrínseca, propriedades texturais e eletrônicas, diferenciando-se no número de coordenação dos átomos de carbono ou na sequência de empacotamento das camadas da rede cristalina com diferentes graus de hibridização sp^2 que resultam em nanomateriais carbonáceos com arranjos atômicos distintos. Essas alterações topológicas ocasionam diferentes interações entre adsorventes e a molécula de adsorvato (LY *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2019; IHSANULLAH, 2019).

Propriedades como área de superfície, volume de poros, diâmetro médio dos poros além dos sítios ativos da superfície e ligações pendentes na estrutura exercem função crucial na determinação da capacidade de adsorção do nanossistema.

Nesse âmbito, o grande nanomaterial de interesse nos dias atuais, tanto a nível industrial quanto em pesquisas avançadas, é o grafeno, que, em grande escala, poderia gerar um impacto significativo devido a suas propriedades.

Nenhum outro material possui a dimensão de adjetivos que o grafeno possui, tornando-o ideal para inúmeras aplicações. É incrivelmente leve e flexível, elétrica e termicamente condutivo, transparente, mais forte do que o aço e mais fino do que o diâmetro de um único fio de cabelo humano (CHATTERJEE *et al.*, 2017; LY *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2019).

A seguir, discutiremos alguns trabalhos relevantes que visam a fornecer informações sobre as propriedades de adsorção no grafeno e em seus produtos, relacionando a espectroscopia Raman como um grande suporte para o entendimento do sistema em cada caso.

Adsorção em grafenos e seus produtos

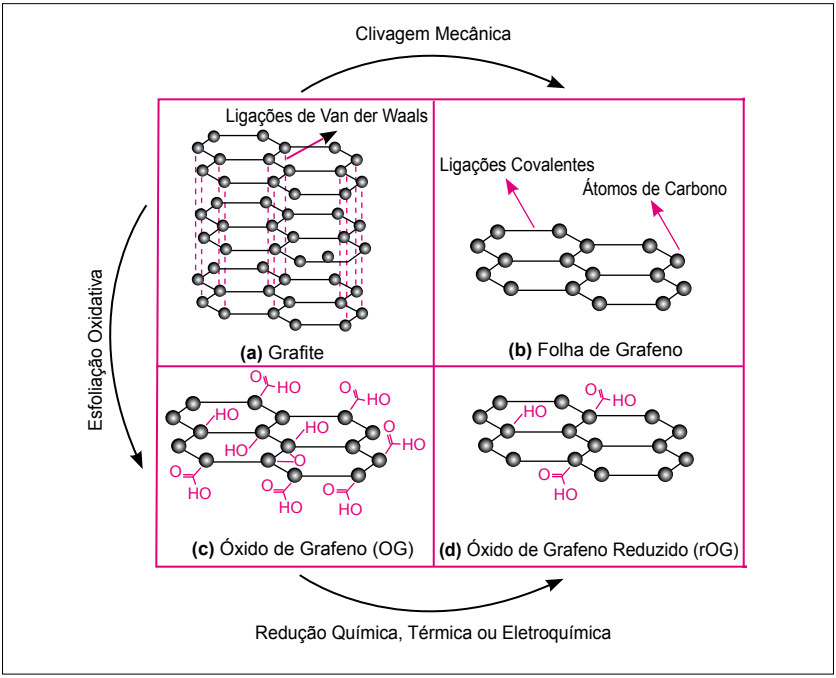
A incorporação de nanopartículas e grupos funcionais na superfície do grafeno pode aumentar sua seletividade, sensibilidade e limite de detecção, o que o torna um potencial candidato a nanoadsorventes para a prevenção, controle e redução de poluição da água (CHATTERJEE *et al*., 2017). Além das propriedades químicas texturais ajustáveis, o grande número de elétrons π deslocalizados torna o grafeno extremamente atraente para aplicações de descontaminação ambiental (LEE *et al*., 2019).

Tanto o grafeno puro quanto seus derivados, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rOG), ganharam significativa atenção atualmente devido às suas notáveis propriedades físico-químicas, sendo possuidores de características morfológicas e químicas distintas intimamente relacionadas com o método de síntese adotado, destacando-se em diversas propriedades e aplicações (LEE *et al*., 2019).

Os processos de oxidação e expansão do grafite (Figura 9.27 (a-d)) podem ser obtidos pela utilização de agentes oxidantes fortes para fornecer o OG, seguido de redução química rOG ou esfoliação térmica para produzir grafeno.

Os poros desses nanomateriais são do tipo fenda presente entre as camadas paralelas do grafeno, e sua distribuição de porosidade revela a presença de microporos e mesoporos (LEE *et al*., 2019). Suas áreas superficiais são consideravelmente menores em comparação com somente uma camada de grafeno ($2630 m^2 g^{-1}$), devido aos defeitos decorrentes da esfoliação incompleta do óxido de grafeno, aglomerações das camadas durante o processo de redução, o empilhamento entre as folhas devido às interações de van der Waals bem como o enrugamento e enrolamento das folhas de grafeno.

Figura 9.27 – Estrutura atômica e esquemática do Grafite (a), grafeno (b), (c) óxido de grafeno (OG) e (d) óxido de grafeno reduzido (rOG)



Fonte: elaborada pelos autores.

Como a obtenção de folhas de grafeno isoladas e livres de defeitos para aplicações em larga escala ainda é um desafio, suas formas oxidadas, como o OG e o rOG, revelam-se bastante promissoras.

O OG é formado por folhas de grafeno empilhadas de alta oxidação, possuindo bordas irregulares e superfície com aspecto amassado. Em sua superfície, há grupos contendo oxigênio funcionais (– COOH e – C=O) localizados nas bordas da folha e grupos epóxi e hidroxilas, localizados em seu plano basal.

O GO possui alta solubilidade em água devido aos grupos contendo oxigênio responsáveis pela formação de coloides aquosos estáveis, além disso, contém alta densidade de carga negativa e fornece locais reativos para a adsorção de uma variedade de adsorventes, especialmente aqueles com carga positiva.

Já o rOG é capaz de estabelecer o empilhamento π-π entre regiões sp^2 e a estrutura aromática de corantes, favorecendo também as interações eletrostáticas entre o corante carregado e os grupos contendo oxigênio presentes na superfície da rOG com propriedades de adsorção facilmente regeneradas, sendo uma alternativa eficaz e de baixo custo para o tratamento de águas auxiliando na adsorção de corantes diversos.

Tratando-se de uma técnica não destrutiva, a espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para identificar a natureza do mecanismo de adsorção (CAÑAMARES; LOMBARDI, 2015; LIU *et al.*, 2016).

TERRACCIANO *et al.* (2017) fazem um estudo acerca das propriedades do óxido de grafeno, utilizando cátions do tipo Ca^{2+} e Na^{+} com experimentos de adsorção.

Estudos anteriores já demonstraram a capacidade de adsorção do GO para remoção de ampla quantidade de poluentes ambientais de águas residuais com metais pesados dos tipos Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} e Pb^{2+} (CHANDRA *et al.*, 2010; TAN *et al.*, 2015; GU; FEIN, 2015). Esses estudos mostraram que a capacidade de adsorção do GO foi muito maior do que seus concorrentes na literatura (SITKO *et al.*, 2013; CHOWDHURY *et al.*, 2014).

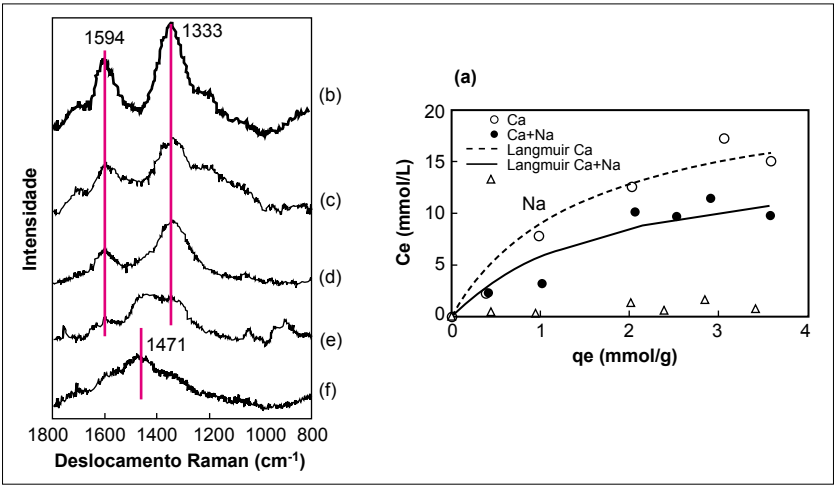
Sendo cátions monovalentes e divalentes os mais abundantes em concentrações presentes em ambientes aquáticos de água doce em tra-

tamento de águas residuais e remediação de contaminantes, os cátions Ca^{2+} e Na^{+} foram utilizados no trabalho citado para avaliação da capacidade de remoção do meio (Figura 9.28 (a)) por testes de adsorção e caracterização por espectroscopia Raman (Figura 9.28 (b-f)).

Os espectros Raman da amostra de OG foram realizados em 3 meios distintos: água deionizada (DI) e em soluções de NaCl e $CaCl_2$.

O espectro da Figura 9.28b é relativo ao OG em água DI e se mostra semelhante aos relatados na literatura (ORTIZ *et al.*, 2013; CAÑAMARES; LOMBARDI, 2015). Esses espectros são caracterizados por dois picos proeminentes em 1333 e 1594cm^{-1} correspondendo às bandas D e G, respectivamente.

Figura 9.28 – (a) Isoterma de adsorção para Ca^{2+} em solução com e sem 10mmol.L^{-1} Na^{+}, e adsorção de Na^{+}. OG = 10mg.L^{-1}; pH = 7.0 ± 0.1. Espectro Raman das amostras de OG (b) OG = 1000mg.L^{-1}; OG + 2.0mmol.L^{-1} Na^{+} (c); OG + 0.1mmol.L^{-1} Ca^{2+} (d); OG + 0.5mmol.L^{-1} Ca^{2+} (e); OG + 1mmol.L^{-1} Ca^{2+} (f). GO: Óxido de Grafeno. (REVER)



Fonte: adaptada de Terracciano *et al.* (2017).

A banda D está associada à desordem do sistema OG e surge a partir dos grupos carboxila, hidroxila e epóxi na estrutura de carbono. A banda G indica o empilhamento estrutura de OG e o alongamento em torno da ligação sp^2 (DAS *et al.*, 2008).

Não se observaram mudanças relativas no espectro Raman do OG em solução NaCl (2,0mmol.L^{-1}) quando comparado ao da água DI, sugerindo pequena quantidade de Na^{+} com interações fracas entre o cátion e os grupos funcionais da superfície, como mostrado na Figura 3a.

O mesmo foi visto nos espectros OG em soluções de $CaCl_2$ (0,1mmol.L^{-1}), entretanto, ao expandir a concentração do cátion de 0,1 para 1mmol.L^{-1}, observa-se o aparecimento de uma banda em 1471cm^{-1}, sendo atribuída a um deslocamento da banda G, tendo a banda D ainda presente no composto.

Esse fato é atribuído à transferência de carga (RAMESHA *et al.*, 2011) devido às alterações induzidas pela adsorção de Ca^{2+} nos espectros do OG com interações fortes, indicando como uma ligação efetiva com os grupos funcionais contidos no OG.

Com isso, os espectros Raman sugerem que os resultados de adsorção e complexação das reações do cátion Ca^{2+} com grupos carboxila estavam fortemente ligados a grupos carboxila (–COOH) no composto GO, formando complexos de esfera interna.

Em Ramesha *et al.* (2011), o óxido de grafeno esfoliado (OGE) e óxido de grafeno reduzido (rOG) foram utilizados para promover a adsorção de vários corantes carregados, como azul de metileno (AM), violeta de metila (VM), rodamina B (RB) e laranja G (LG) a partir de soluções aquosas.

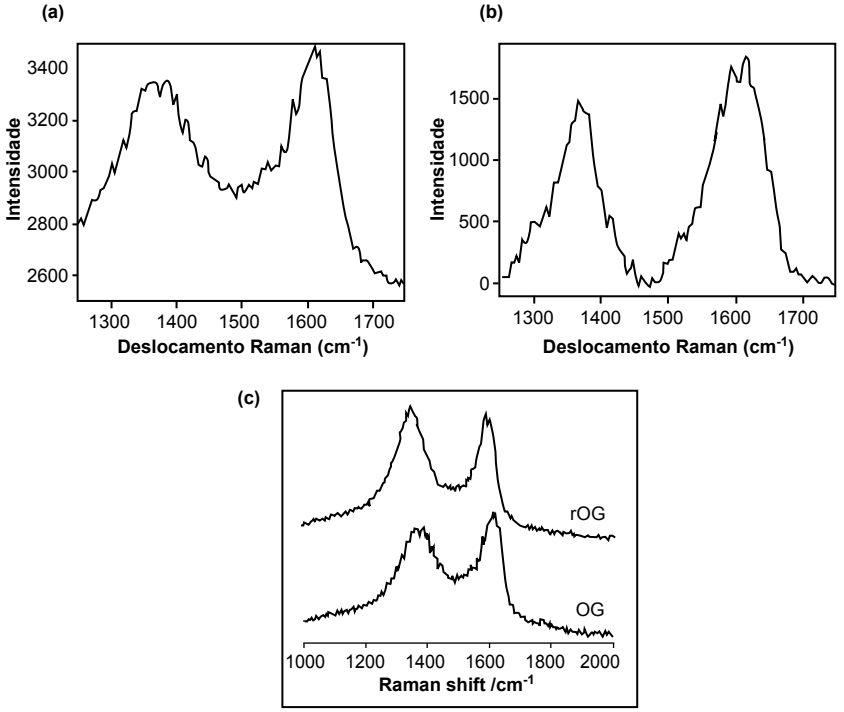
O OGE consiste em camada única de grafite decorada com grupos funcionais contendo carboxila, epóxi, cetona e hidroxila, ocasionando uma densidade de carga negativa em soluções aquosas que contribui para a adsorção de corantes catiônicos. Já o rOG possui área de superfície elevada, sendo um bom adsorvente para corantes aniônicos.

Para avaliar o processo de adsorção, os autores fazem uso das análises dos dados obtidos por espectroscopia Raman, fornecendo informações acerca das interações dos corantes com o adsorvente.

As Figuras 9.29 (a) e (b) mostram os espectros Raman dos compostos OGE e OEG-RB. A Tabela 9.4 revela a variação na posição da banda G para os diferentes corantes nos adsorventes. Enquanto a posição da banda G para OGE puro é 1608cm^{-1}, VM e

MB adsorvido por OGE relevam deslocamento de bandas para 1603 e 1607cm^{-1}, respectivamente.

Figura 9.29. (a) – Espectro Raman do (a) OGE, (b) compósito OGE/RB, (c) acima ROG e abaixo OG



Fonte: adaptada de Ramesha *et al.*(2011).

Tabela 9.4 – Variação da posição relativa da banda G para OGE na presença de diferentes corantes

Material	Posição da Banda 'G' (cm^{-1})
EGO/MV	1603
EGO/RB	1606
EGO/MB	1607
EGO	1608
EGO/OG	1613

Já o composto rGO mostra desvio para 1613cm^{-1} (Tabela 9.4).

Logo a interação do AM e VM com OGE é de natureza eletrostática devido às cargas negativas associadas à molécula de corante. Entretanto o composto OG não revela qualquer adsorção com OGE.

No entanto, a RB interage com o OGE por meio das forças eletrostáticas e de Van der Waals, sendo revelada por um deslocamento da banda G dos compostos OG / AM e OGF / VM para 1606cm^{-1}.

Essa modificação da posição da banda G revela uma transferência de carga da molécula de corante para o OGE nos corantes VM, RB e AM.

Para o composto OGE/AM, o grupo carboxila em 1720cm^{-1} é completamente suprimido sendo justificado por uma pequena mudança na posição da banda G no espectro Raman.

O espectro do OGE/RB não revela qualquer alteração em comparação com o OGE livre, indicando menor interação eletrostática, possivelmente justificada pelo impedimento estérico da presença da amina secundária que limita a extensão da interação com o OGE.

Com isso, um esquema é representado na Figura 9.30 para a suposta interação dos nanossistemas com os respectivos corantes.

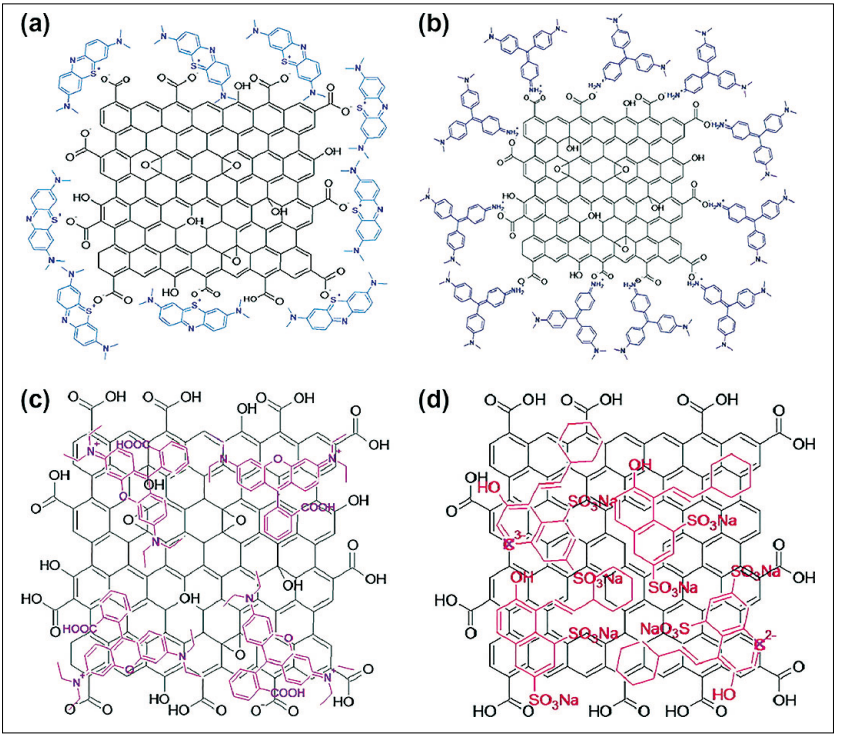
Akyuz; Akyuz (2018) investiga a adsorção do composto 5-Clorouracil (5-ClU) na montmorillonita para a adsorção de moléculas bioativas na aplicação de administração em sistemas medicamentosos.

A montmorillonita (Mt) é um composto argilomineral formado por camadas constituídas de duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, unidas por átomos de oxigênio.

Como propriedades do Mt, destaca-se a adsorção de vários materiais orgânicos. Já o composto 5-ClU possui atividade farmacológica, sendo empregado na síntese de drogas antineoplásicas e anti-inflamatórias, e, quando complexado a alguns metais, possui atividade antitumoral.

Com isso, investigaram-se as propriedades de sorção do 5-ClU em montmorilonita natural da Anatólia, usando espectroscopia Raman, colaborando para o entendimento da interação hospedeiro-hóspede por meio do estudo dos espectros vibracionais das espécies puras e adsorvidas.

Figura 9.30 – Esquema das possíveis interações: (a) OGE/AM, (b) OGE/VM, (c) OGE/RB, e (d) rOG/OG



Fonte: Ramesha *et al.* (2011).

Para descrever o modelo molecular do 5-ClU, considerou-se a forma mais estável, que é relatada como sendo a forma dioxo (Figura 9.31).

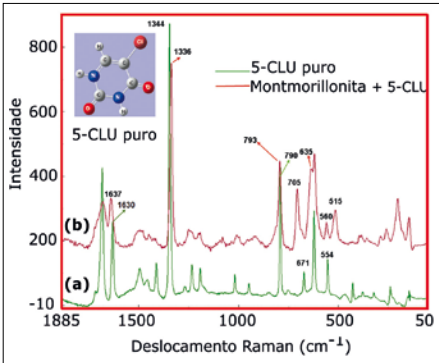
Na Figura 9.31, é possível observar as bandas do espectro Raman da montmorillonite tratada com 5 ClU (Figura 9.31 (b)) na região de 1885-50cm-1 em comparação com a forma isolada do fármaco (Figura 9.31 (a)).

Para facilitar a interpretação, elaborou-se uma tabela a fim de contrapor as análises (Figura 9.31 (c)), podendo-se observar os números de onda do fármaco adsorvido e intercalado em comparação com os dados relacionados. Pode-se perceber que os números de onda do alongamento da ligação C=O presente no 5-ClU adsorvido em Mt são me-

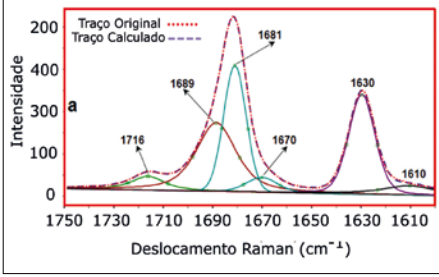
nores do que aqueles em matriz Ar (Δ = νCOmatrix − νCOadsorvido = 46 and 60cm^{-1}).

Já na Figura 9.31 (d), observa-se uma análise dos componentes das bandas na região de 1750-1600cm-1 dos espectros de Raman do 5-ClU livre e do Mt tratado com 5-ClU Figura 9.31 (e). Nota-se deslocamento das bandas e alterações de intensidade do composto 5ClU explicado pela interação com a matriz argilosa.

Figura 9.31 – Espectro Raman do (a) 5-CLU puro e (b) Montmorillonita + 5-CLU. (c) Espectro Raman e de IR para 5-ClU adsorbed em Mt e 5-ClU no estado sólido e em Ar-matrix. Análise da banda dos componentes na região do espectro Raman de 1885-1600 cm-1. (d) adsorvido (e) 5-ClU



Atribuições[a]	Matrix de Ar[b]	Sólido Referência[a]		Sólido Estudado		Adsorção em Mt	
	IR	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
νNH	3472	3160	3155	3210 3166	–	3208 3171	–
νNH	3426	3060	3060	3088 3062	–	3063	–
νC=O	1764	1732	1735	1710 1703	1716	1718[c] 1696[c]	1715[c] 1701[c]
νC=O	1729	1678	1700	1682 1666	1689[c] 1681 1670[c]	1683 1669	1688 1676[c]
νCC	1729	1635	–	1631	1630 1610[c]	1639	1637 1624[c]
δNH	1461	1505	1510	1493	1494	1490	1495
δNH	1387	1410	1410	1415	1415	1423	1425
γNH	657	860	880	866	870	884	879
νring	–	780	784	783	790	795	193



Fonte: adaptada de Akyuz; Akyuz, (2018).
a) A atribuição e os números de onda do 5-ClU sólido são retirados (ORTIZ *et al.*, 2013);
b) Números de onda do 5-ClU em matriz de argônio. - = não medido (DOBROWOLSKI *et al.*, 2005);
c) Obtidos neste trabalho.

Além disso, a banda responsável pelo alongamento da ligação NH do 5-ClU adsorvido na Mt também é inferior à da matriz de Ar e ligeiramente menor do que a da fase isolada correspondente, indicando que os oxigênios e hidrogênios do NH presentes no 5-ClU adsorvidos envolvem interação de ligação H. Após a adsorção do fármaco no Mt, a estrutura ligada no H do 5-ClU livre é rompida para interagir com a matriz de argila, indicando que as moléculas de 5-ClU adsorvidas na montmorillonita são coordenadas por cátions trocáveis indiretamente através de pontes de hidrogênio.

Referências

AKYUZ, S.; AKYUZ, T. Investigation of adsorption of 5-Chlorouracil onto montmorillonite: An IR and Raman spectroscopic study. *Applied Clay Science*, v. 164, p. 54-57, nov. 2018.

ALTUN, A. O. *et al*. Sensitive Detection of Competitive Molecular Adsorption by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Langmuir*, v. 33, n. 28, p. 6999-7006, abr./jun. 2017.

ATKINS, P. W. *Físico-química*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; SANTOS, C. O. P. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 33, p. 1189- 1189, 2000.

BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHIOTIS, A. Differential Potentiometric Titration: Development of a Methodology for Determining the Point of Zero One Titration Curve. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 4100-4108, jun. 2005.

BRUNAUER, E.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. Mohan. Raman spectroscopy–Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, v. 6, n. 3, p. 209-215, mar./ jun. 2016.

CAÑAMARES, M. V.; LOMBARDI, J. R. Raman, SERS, and DFT of mauve dye: adsorption on Ag nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 25, p. 14297-14303, mar./jun. 2015.

CASTRO, F. L. *et al*. Solid state fluorescence of a 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide derivative encapsulated in the pores of mesoporous silica MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 102, p. 258-267, 2007.

CHANDRA, V. *et al*. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS nano*, v. 4, n. 7, p. 3979-3986, abri./jun. 2010.

CHATTERJEE, A. *et al*. Surface potential and morphology mapping to investigate analyte adsorption effects on surface enhanced Raman scattering (SERS). *Chemical Communications*, v. 53, n. 88, p. 12024-12027, jul./out. 2017.

CHOWDHURY, I. *et al*. Deposition and release of graphene oxide nanomaterials using a quartz crystal microbalance. *Environmental science & technology*, v. 48, n. 2, p. 961-969, jul./dez. 2014.

CORIOLANO, A. C. F. *et al*. Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micro-mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 172, p. 206-212, 15 maio. 2013.

CUNHA, R. *et al*. Raman spectroscopy revealing noble gas adsorption on single-walled carbon nanotube bundles. *Carbon*, v. 127, p. 312-319, maio/nov. 2018.

DAS, B. *et al*. Changes in the electronic structure and properties of graphene induced by molecular charge-transfer. *Chemical Communications*, n. 41, p. 5155-5157, maio/set. 2008.

DING, S.-Y.; WANG, W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications. *Chemical Society Reviews*, 2012.

DOBROWOLSKI, Jan Cz *et al*. Ar-matrix IR spectra of 5-halouracils interpreted by means of DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, n. 10, p. 2167-2182, out./jan. 2005.

FIOL, N.; VILAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, v. 7, p. 79-84, 2009.

GOMES, E. C. C. *et al.* Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 214, p. 27-33, 1 jan. 2013.

GU, D.; FEIN, J. B. Adsorption of metals onto graphene oxide: surface complexation modeling and linear free energy relationships. *Colloids and Surfaces A*: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 481, p. 319-327, mar./jun. 2015.

IHSANULLAH. Carbon nanotube membranes for water purification: Developments, challenges, and prospects for the future. *Separation and Purification Technology*, v. 209, p. 307-337, 2019.

JIN, H.; ZHA, C.; GU, L. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution. *Carbohydrate Research*, v. 342, p. 851-858, 7 maio 2007.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray Diffraction Procedure forPolycrystalline and Amorphous Materials.* 2. ed. New York: [s.n.], 1974.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. *Glycoconjugate Journal*, v. 14, p. 677-690, jul. 1997.

KUNBIN, Y. *et al*. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 6163-6169, 2010.

LE, H. A. *et al*. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO2-anatase and coconut shell activated carbon. *Powder Technology*, v. 225, p. 167-175, jul. 2012.

LEE, Xin Jiat *et al*. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 98, p. 163-180, mar./nov. 2019.

LIMA, A. C. A. *et al*. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186, p. 274-284, 2012.

LIU, W. *et al.* Adsorption of U (VI) by multilayer titanate nanotubes: effects of inorganic cations, carbonate and natural organic matter. *Chemical Engineering Journal,* v. 286, p. 427-435, fev. 2016.

LOMBARDI, J. R.; BIRKE, R. L. A unified approach to surface-enhanced Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 14, p. 5605-5617, jan. 2008.

LY, N. H. *et al*. Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Fipronil Pesticide Adsorbed on Silver Nanoparticles. *Sensors,* v. 19, n. 6, p. 1355, jan./ mar. 2019.

MACHADO, F. M. *et al.* Carbon nanoadsorbents. *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*. Switzerland: Springs, 2015. p. 11-32.

MEILLE, S. V. *et al*. Definitions of terms relating to crystalline polymers (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem*., v. 83, n. 10, p. 1831-1871, 2011.

MELO, D. Q.; SOUSA NETO, V. O.; FREITAS BARROS, F. C.; RAULINO, G.S.C.; VIDAL, C.B.; NASCIMENTO, R.F. Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, n.15, p. n/a-43286, abril, 2016.

MOREIRA, S. de A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.

MOURA, C. P. *et al*. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 363, p. 626-634, 15 nov. 2011.

NASCIMENTO, R. F.; SOUSA, F. W.; SOUSA NETO, V.O.; FECHINE, P. B. A.; TEIXEIRA, R. N. P.; FREIRE, P. T. C.; ARAUJO-SILVA, M. A. Chapter. *Biomass Adsorbent for Removal of Toxic Metal Ions From Electroplating Industry Wastewater*. Abril, 2012. DOI: 10.5772/32670

ORTIZ, S. *et al.* Simulation of a tetramer form of 5-chlorouracil: The vibrational spectra and molecular structure in the isolated and in the solid state by using DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A*: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 110, p. 404-418, nov./mar. 2013.

PAVIA, D. L. *et al. Introdução a espectroscopia*. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

RAMESHA, G. K. *et al*. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of colloid and interface science*, v. 361, n. 1, p. 270-277, mar./maio. 2011.

RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; NASCIMENTO, R. F. Role of surface chemistry and morphology in the reactive adsorption of metal ions on acid modified dry bean pods (phaseolus vulgaris l.) Organic polymers'. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, n. 9, p. 1-10, março, 2018

RIBEIRO, T. S.; SASAKI, J. M.; VASCONCELOS, I. F. Structural disorder of ball-milled, nanosized, Fe-doped SnO2:X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy characterization. *Journal of Materials Science*, v. 47, p. 2630-2636, 2012.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. San Diego: Academic Press, 1999

SIKIRZHYTSKI, Vitali; SIKIRZHYTSKAYA, Aliaksandra; LEDNEV, Igor K. Multidimensional Raman spectroscopic signatures as a tool for forensic identification of body fluid traces: a review. *Applied spectroscopy*, v. 65, n. 11, p. 1223-1232, ago./nov. 2011.

SILVERSTEIN, R. M. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

SITKO, R. *et al*. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton transactions,* v. 42, n. 16, p. 5682-5689, dez./fev. 2013.

SOUSA NETO, V. O. *et al.* Coconut bagasse treated by thiourea/ ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. *Bioresources*. v. 7, n. 2, p. 1504-1524, 2012.

SOUSA, F. W. *et al*. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1634-1640, ago. 2010.

SOUSA, F. W. *et al.* Single and multielementary isotherms of toxic metals in aqueous solution using treated coconut shell powder. *Desalination and Water Treatment*, v. 36, p. 289-296, 2011.

SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative analysis of anatase–rutile mixtures with an Xray diffractometer. *Analytical Chemistry,* v. 29, n. 5, p. 760-762, maio 1957.

SUN, Juan-Juan *et al.* Role of Adsorption Orientation in Surface Plasmon-Driven Coupling Reactions Studied by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. *The journal of physical chemistry letters*, v. 10, p. 2306-2312, jan./abr. 2019.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology*, v. 83, n. 1, p. 1-11, maio. 2002.

TABAK, A. *et al*. Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, p. 1199-1207, set. 2010.

TAN, P. *et al*. Adsorption of Cu^{2+}, Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. *Journal of hazardous materials*, v. 297, p. 251-260, mar./abr. 2015.

TERRACCIANO, A. *et al.* Adsorption of Ca^{2+} on single layer graphene oxide. *Journal of Environmental Sciences*, v. 57, p. 8-14, set./jan. 2017.

VAKROS, J.; KORDULIS, C.; LYCOURGHIOTIS, A. Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. *The Royal Society of Chemistry*, v. 17, p. 1980-1981, jun. 2002.

VIDAL, C. B. *et al*. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 357, p. 466-473, 2011.

VIDAL, C. B. *et al*. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of Environmental Management*, v. 112, p. 178-185, 2012.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, v. 1, p. 22-31, jan. 1953.

ZHANG, X. *et al*. Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials. *Nanoscale*, v. 8, n. 12, p. 6435-6450, out./ fev. 2016.

ZHANG, Y. *et al*. Probing Adsorption Configurations of Small Molecules on Surfaces by Single- Molecule Tip- Enhanced Raman Spectroscopy. *ChemPhysChem*, v. 20, n. 1, p. 37-41, jan. 2019.

SOBRE OS AUTORES

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Maranhão (1991) e doutorado em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos – USP (1997). É professor Titular do Departamento de Química Analítica e Físico Química da Universidade Federal do Ceará. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Separação (métodos cromatográficos), Química ambiental (análise traços) e Adsorção (tratamento de efluentes aquosos).
- CV Lattes: http://lattes.cnpq.br/6345440666273561
- e-mail: ronaldo@ufc.br

Giselle Santiago Cabral Raulino

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (2006), mestrado e doutorado em Engenharia Civil – área de concentração Saneamento Ambiental (2011; 2016). Atualmente é professora EBTT do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química Ambiental, Análise de Elementos Traço, Quimiometria e Adsorção usando materiais de baixo custo.
- CV Lattes: http://lattes.cnpq.br/5145175173723371
- e-mail: gisellescr@gmail.com

Carla Bastos Vidal

Possui graduação em Tecnologia em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

(2008). Graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual do Ceará – (2011). Mestre (2011) e Doutora (2015) em Engenharia Civil na área de concentração em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Pós-doutorado em Química Analítica (2016-2019). Tem experiência na área de Saneamento Ambiental, com ênfase em Química Ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: tratamentos avançados de efluentes industriais e de ETEs, modelagem de equilíbrio e cinética de adsorção, síntese de materiais adsortivos de baixo custo.

- CV Lattes: http://lattes.cnpq.br/5017545423319001
- e-mail: carlab.vidal@gmail.com

Ari Clecius Alves de Lima

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará (2003), mestrado em Engenharia Civil (Recursos Hídricos) pela Universidade Federal do Ceará (2009) e doutorado em Engenharia Civil (Recursos Hídricos) pela Universidade Federal do Ceará (2015). Tem experiência na área de Engenharia Sanitária, com ênfase em Saneamento Ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: tratamento de água efluentes por processos oxidativos avançados, e adsorção, resíduos sólidos com foco em compostagem e produção e purificação de biogás, técnicas cromatográficas e ferramentas estatísticas como delineamento de experimentos, análise multivariada e aprendizado de máquina. Atualmente é coordenador do Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Estado do Ceará.

- CV Lattes: http://lattes.cnpq.br/4622424781645900
- e-mail: ari072000@yahoo.com.br

Diego de Quadros Melo

Possui Graduação em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Estadual do Piauí (2009), Mestrado e Doutorado em Química Analítica pela Universidade Federal do Ceará (2010-2015). Atualmente é professor EBTT do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano. Tem experiência na área de

Química, com ênfase em métodos cromatográficos, química ambiental, adsorção, ensino de química.
- CV Lattes: http://lattes.cnpq.br/3975956324501609
- e-mail: diegodqm@gmail.com

Colaboradores

Allen Lopes de Barros
Doutor em Química Analítica da UFC.

Cícero Wellington Brito Bezerra
Professor associado IV do Departamento de Química da UFMA.

José Marcos Sasaki
Professor Titular do Departamento de Física da UFC.

Vicente de Oliveira Sousa Neto
Professor do Departamento de Química da UECE, no Centro de Ciências e Tecnologia - Crateús.

Antonia Mayza de Morais França
Mestra em Química Analítica da UFC.

Breno Aragão dos Santos
Mestre em Química Analítica da UFC.

Iara Jennifer Moura Duarte
Mestra em Saneamento Ambiental da UFC.

Janaína Sobreira Rocha
Mestra em Engenharia e Ciências de Materiais da UFC.

Visite nosso site:
www.imprensa.ufc.br

Impressão e acabamento
Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará - UFC
Av. da Universidade, 2932 - Benfica
CEP.: 60020-181 - Fortaleza - Ceará - Brasil
Fone: (85) 3366.7485 / 7486
imprensa@proplad.ufc.br

A Universidade Federal do Ceará contribui por excelência para a educação e para a ciência em nosso país. Como um dos seus avanços acadêmicos, merece destaque o desenvolvimento da pós-graduação, que fortalece o pilar da formação de recursos humanos por meio da pesquisa.

A pós-graduação brasileira, sistematicamente avaliada nas últimas décadas, ganha credibilidade, e seus pesquisadores gozam de reconhecimento internacional. Nesse processo, o livro integra a produção intelectual acadêmica das múltiplas áreas que compõem o quadro científico da Universidade e apura os esforços dos pesquisadores que veiculam parte de sua produção nesse formato.

A Coleção de Estudos da Pós-Graduação foi criada, portanto, para apoiar os programas de pós-graduação *stricto sensu* da UFC e consolidar uma política acadêmica, científica e institucional de valorização da pesquisa, ao franquear o curso da produção intelectual em forma de livro.

VENDA PROIBIDA
Imprensa Universitária

ISBN 978-65-990722-7-7